

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

MODELITZACIÓ DE BATERIES DE LITI PER A DETERMINAR EL SEU ENVELLIMENT



Memòria i Annexos

Autor:	Eduard Luque Solanich
Director:	Dr. Francesc Estrany Coda
Co-Director:	Dr. Àngel Cuadras Tomas
Convocatòria:	Gener 2019

Resum

Les bateries de Ni-MH i àcid-plom s'estan veient desplaçades per l'aparició de les bateries de liti. Es preveu que en els propers cinc anys es triplicarà el consum mundial de liti per a la fabricació de bateries. El desenvolupament de les bateries de liti ha permès crear bateries més lleugeres i amb més densitat de càrrega que les anteriors però s'han descobert processos d'envelliment que fins ara no existien.

En aquest treball s'estudia un dels mecanismes d'envelliment més importants, el creixement de la interfície sòlid-electròlit (SEI) en funció dels paràmetres de disseny de l'ànode i les condicions d'operació de la bateria. La formació de la SEI depèn principalment del nombre de cicles al que se sotmet la bateria, de la temperatura de treball i de la mida de les partícules que conformen l'ànode.

Mitjançant les equacions electroquímiques (Butler–Volmer) que regeixen el funcionament de la bateria, s'ha desenvolupat un model matemàtic, que ha sigut implementat amb Matlab®, per fer una sèrie de simulacions que han permès obtenir vàries conclusions sobre el creixement de la SEI i equació algebraica que relaciona les variables anteriors.

Amb l'anàlisi de resultats obtinguts amb aquest model es determina que l'envelliment és irreversible i augmenta amb el nombre de cicles, quan més petit és el radi de les partícules major és la pèrdua de liti ciclable i temperatura té més influència en l'envelliment en partícules petites.

Paraules clau: Bateria de liti, mecanismes de degradació, interfície sòlid electròlit, pèrdua de liti ciclable.

Resumen

Con la implementación de las baterías de litio se han visto desplazadas las de Ni-MH y las de ácido plomo. Se espera que en los próximos cinco años el consumo mundial de litio se triplique. El desarrollo de la tecnología de litio ha permitido crear baterías más ligeras y con mayor carga específica. Sin embargo, el uso de baterías de litio ha puesto al descubierto nuevos mecanismos de degradación como la interfaz sólido electrolito (SEI) que hasta ahora no había sido ningún problema.

Esta tesis estudia el crecimiento de la SEI dependiendo de los parámetros de diseño o las condiciones de operación de la batería. Más concretamente se analiza el número de ciclos al que la batería ha estado sometida, la temperatura de operación y el tamaño de las partículas del ánodo.

El crecimiento de la SEI ha estado parametrizado con un modelo matemático desarrollado en Matlab® teniendo en cuenta las ecuaciones electroquímicas (Butler-Volmer) que gobiernan el funcionamiento de la batería. Este modelo ha permitido hacer 78 simulaciones en diferentes condiciones para obtener conclusiones sobre el crecimiento de la SEI y una ecuación algebraica que relaciona las variables enumeradas anteriormente.

Mediante el resultado de estas simulaciones, este estudio determina que la degradación de la batería es un proceso irreversible y que aumenta a medida que aumentan el número de ciclos. La temperatura tiene más importancia cuanto mayor es el radio de las partículas del ánodo y, por último, el envejecimiento de la batería es menor a medida que aumenta el radio de las partículas del ánodo.

Palabras clave: Batería de litio, mecanismos de degradación, interfaz sólido electrolito, pérdida de litio ciclable.

Abstract

The implementation of lithium batteries is replacing Ni-MH and lead-acid batteries. The lithium consumption is expected to triple in the next five years. The development of lithium batteries has allowed for the creation of more lightweight batteries with more specific charge. However, the use of lithium batteries has led to capacity fade, such as the solid electrolyte interface (SEI), which had never been a problem before.

This thesis studies the growth in SEI as a result of changing design parameters and the battery operation conditions. Most specifically, this thesis analyzes the effects of the number of cycles a battery has been subjected to, the working temperature and the anode particle size. This study has modelled 78 simulations in different conditions to obtain conclusions about SEI growth and an algebraic equation that relates the variables enumerated before.

The SEI growth has been parametrized with a mathematical model developed in Matlab® taking into account the electrochemical equations (Butler–Volmer) that govern the battery operation.

Through the results of these simulations this study determines that the capacity fade is irreversible and is greater as cycle numbers grow, temperature becomes a more important variable as anode particle radius decreases. Last but not least, aging is smaller as the anode particles grow.

Key words: Lithium battery, capacity fade, solid electrolyte interface, loss of cyclable lithium.

Agraïments

Aquest treball no hauria estat possible sense la inestimable guia i ajuda dels meus tutors, Dr. Àngel Cuadras i Dr. Francesc Estrany. Des del primer moment em van animar a fer aquest projecte, m'han fet costat al llarg d'aquests mesos i hem resolt els problemes que han anat sorgint compartint totes les idees.

També agrair l'ajuda dels meus cosins Mireia i Jaume Tutusaus Luque que han revisat les qüestions formals i d'estil d'aquest treball ja que tots dos han presentat diverses tesis.

Per últim a la meva família que ha suportat amb paciència el desenvolupament de tot el treball, redacció i correcció d'errates.

Glossari

Notació	Nom	Unitats	Valor
k_{SEI}	Constant de reacció	m/s	6×10^{-10}
c_{EC}	Concentració EC	mol/m ³	4541
λ_{SEI}	Coeficient limitant	m ⁻¹	$1,2 \times 10^7$
α_c^{SEI}	Coef. transferència de càrrega	-	0,5
M_{SEI}	Pes molecular SEI	kg/mol	0,162
ρ_{SEI}	Densitat SEI	kg/m ³	1690
k_{Mn_dep}	Constant de reacció	m/s	80×10^{-9}
$\alpha_c^{Mn_dep}$	Coef. transferència de càrrega	-	0,5
λ_{Mn_dep}	Coeficient limitant	m ⁻¹	3×10^6
i_{SEI}	Densitat de corrent	A/ m ²	-variable-
δ	Gruix SEI	m	-variable-
F	Constant de Faraday	C/mol	96495
R	Constant dels gasos	JK ⁻¹ mol ⁻¹	8,3145
T	Temperatura	°C // K	-
N_A	Número d'Avogadro	mol ⁻¹	$6,0221 \times 10^{23}$
$U_{OCV}/V_{OCV}/OCV$	Voltatge en circuit obert	V	-
NiMH	Níquel-hidrur metàl·lic		
SoH	<i>State of Healt</i> , Estat de Salut		
LLI	<i>Lost of Lithium Inventory</i> , Inventari de Pèrdua de Liti		
LCL	<i>Lost of Cyclable Lithium</i> , Pèrdua de Liti Ciclable		
LAM	<i>Lost of Active Material</i> , Pèrdua de Material Actiu		
Li	Liti		
Li⁺	Ió de liti		
I	Intensitat de corrent elèctric		
T	Temperatura		
η	Sobrepotencial		
SEI	<i>Solid electrolyte interface</i>		
EC	<i>Ethylene carbonate</i> , Carbonat d'etilè		
e⁻	Electró		

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	IV
GLOSSARI	V
1. PREFACI	1
1.2. Origen del treball	1
1.3. Motivació	2
1.4. Requeriments previs.....	2
2. INTRODUCCIÓ	3
2.1. Objectius del treball.....	3
2.2. Abast del treball.....	3
3. INTRODUCCIÓ A LES BATERIES DE IONS DE LITI	4
4. PROCESSOS DE DEGRADACIÓ DE LA BATERIA	7
5. ENVELLIMENT ESTUDIAT EN AQUEST TREBALL	12
6. FONAMENTS QUÍMICS I MATEMÀTICS	15
6.1. Reaccions de degradació	15
6.1.1. Formació de la SEI	15
6.1.2. Model matemàtic.....	16
6.2. Potencial del LiC_6	18
6.3. Voltatge en circuit obert (OCV)	18
6.4. Pèrdua de liti degut a la SEI	19
6.5. Corbes de temperatura	20
6.5.1. Temperatura constant	20
6.5.2. Temperatura lineal.....	20
6.5.3. Temperatura en forma d'arrel.....	20
6.5.4. Temperatura exponencial.....	21
7. PROGRAMES MATLAB	22

7.1.	RUN_TFG.m.....	22
7.2.	Caracteristiques.m	23
7.3.	Particules.m.....	23
7.4.	Temp.m	24
7.5.	SEI_temp_Mn.m	25
7.6.	LiC6_pot.m	26
7.7.	V_SOC_r.m	27
7.8.	Definició de variables.....	28
7.8.1.	Gruix i alçada de l'ànode	28
7.8.2.	Porositat	28
7.8.3.	Desviació del diàmetre de la partícula	29
7.8.4.	Radi mitjà	29
7.8.5.	Temperatures	29
8.	RESULTATS	31
8.1.	Anàlisi de resultats	31
8.1.1.	Creixement de la SEI.....	31
8.1.2.	Temperatura constant.....	32
8.1.3.	Increment de temperatura lineal.....	34
8.1.4.	Increment de temperatura exponencial i en forma d'arrel.....	37
8.1.5.	Anàlisi amb diferents corbes d'escalfament.....	40
8.1.6.	Representació 3D del model	41
8.2.	Obtenció de l'equació general.....	44
9.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	46
9.1.	Importància de l'envelliment en l'impacte ambiental	46
9.2.	Impacte ambiental per la realització d'aquest treball	46
	CONCLUSIONS	49
	PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA	51
	BIBLIOGRAFIA	53
	ANNEX A	55
A1.	Codi de MATLAB.....	55
	RUN_TFG.m.....	55
	Caracteristiques.m	57
	Particules.m	58

Circle.m	60
ponbolas.m	61
Temp.m	63
SEI_Temp_Mn.m	65
LiC6_pot.m	69
V_SOC_r.m	70

1. Prefaci

Vivim en una època on ha crescut considerablement l'ús de bateries per emmagatzemar energia. Els dispositius mòbils i els vehicles elèctrics són els dos exemples amb més repercussió en el nostre dia a dia. En ambdues aplicacions llurs usuaris demanen que les bateries tinguin més capacitat per poder-les utilitzar durant més estona i que a la vegada pateixin menys desgast per evitar haver de substituir-les.

Avui dia, el tipus de bateries que tenen més demanda són les d'àcid-plom. En canvi les de liti són les que tenen una pendent de creixement major [1], perquè estan dedicades a aplicacions mòbils i a vehicles elèctrics. Les bateries de liti estan agafant terreny a les de Níquel-Cadmi (Ni-Cd) i Níquel-Hidrur (Ni-MH) degut a que aquestes presenten greus problemes mediambientals i tenen una elevada taxa d'autodescàrrega.

La utilització de bateries de ions de liti (Li-Ion) ha eliminat molts inconvenients que presentaven altres tipus de bateries (autodescàrrega, poca autonomia, materials contaminants, etc). Ara bé, han incorporat algun de nou inherent a l'ús del liti. En aquest treball s'estudiarà quins són els principals mecanismes d'envelliment i es modelitzaran matemàticament per poder predir el desgast d'una bateria de liti i quan serà el final de la seva vida útil.

1.2. Origen del treball

En treballs anteriors s'ha estudiat l'envelliment de bateries de Ni-MH, un tipus de tecnologia que s'està veient desplaçada pel liti. Adaptar el models de bateries de Ni-MH/Ni-Cd a les de liti és força complicat degut a que s'han descobert nous mecanismes de degradació, per això aquest treball es desenvolupa un model matemàtic, implementat amb el programari MATLAB, del mecanisme principal de degradació d'una bateria.

En la majoria dels casos no s'ha trobat una solució pràctica per evitar que les bateries es degradin amb el pas dels cicles. No obstant això, conèixer el comportament i la cinètica de les reaccions paràsites servirà per determinar les condicions òptimes de disseny i de treball per reduir-ne els seus efectes.

1.3. Motivació

L'elecció d'aquest treball ha estat per introduir-me en un tema desconegut per a mi, però a priori em semblava molt interessant i amb perspectives de futur. Realitzar aquest treball suposarà un repte interessant en el que per poder arribar a conclusions s'haurà de començar des dels fonaments fins als últims descobriments, a partir dels quals plantejaré les meves hipòtesis de treball.

1.4. Requeriments previs

Per poder dur a terme aquest treball s'han de tenir coneixements de càlcul numèric, programació en Matlab i cinètica de reaccions entre altres disciplines de l'enginyeria.

És convenient tenir una bona base de matemàtiques degut a la gran quantitat d'equacions necessàries per modelitzar un sistema tan complex com ho és una bateria. Tanmateix, en la majoria de casos, les equacions no estan de la manera que a l'usuari li interessin i s'han de tractar abans de poder-les implementar al model.

Segurament, el requeriment previ més important és conèixer el funcionament de Matlab ja que aquesta serà la eina amb la qual es desenvolupa el model. Altrament, conèixer les facilitats que ofereix Microsoft Office simplifica la redacció de la memòria gràcies a la generació automàtica de l'índex o fer ús d'una plantilla predissenyada que organitza la feina des del primer moment. Per acabar la part de programari també cal destacar que el *software* Mendeley simplifica de manera dràstica l'elaboració de la bibliografia.

No menys importants són tots els coneixements apresos al llarg del grau, que d'una manera o una altra serveixen per afrontar problemes i solucionar-los de la millor manera.

2. Introducció

En aquest treball s'identifiquen els mecanismes de degradació més importants d'una bateria de liti i s'elabora un model matemàtic per estudiar la seva progressió a partir de les equacions electroquímiques que els regeixen. Un cop desenvolupat el model es realitzen simulacions per identificar les causes principals de l'envelliment i com influeixen els paràmetres de disseny i condicions d'operació.

2.1. Objectius del treball

1. Desenvolupar un model de l'envelliment de la bateria. Conèixer el comportament de l'envelliment permetrà saber amb exactitud l'estat de la bateria en qualsevol moment de la seva vida útil.
2. Implementar la variació de temperatura provocada per l'ús de la bateria al model general. S'estudien diferents modes d'escalfament de la bateria per determinar la influència de la temperatura sobre l'envelliment.
3. Estudiar la formació i el comportament de la capa SEI i com afecta a les prestacions de la bateria. Tenir parametritzat el creixement de la SEI permet calcular la pèrdua de liti, factor el qual fa disminuir la capacitat de la bateria.
4. Determinar les variables que més influeixen sobre el creixement de la SEI. Conèixer els factors que afavoreixen l'envelliment de la bateria permet ajustar les seves característiques físiques en funció de la seva aplicació

2.2. Abast del treball

Fer un model de tots els processos d'envelliment d'una bateria és molt complicat, per tant, es requereix començar amb models senzills i anar incorporant pas a pas cada fenomen que es vulgui estudiar. La idea principal del treball és crear el software necessari per modelitzar el creixement de la SEI degut a que és el mecanisme principal de degradació d'una bateria de liti.

3. Introducció a les bateries de ions de liti

Sovint s'utilitza el terme "bateria de liti" com si fos un tipus de bateria amb unes característiques concretes. Molts cops no s'especifica la naturalesa de la bateria i segons la finalitat d'aquesta es fabricarà amb un tipus de material o amb un altre. Les diferències principals que hi ha entre els diferents tipus són, principalment, els materials usats per a cada part de la cel·la (Taula 1). L'ànode i el càtode són els components que més influeixen en el comportament de la bateria i d'ells en dependran les característiques finals tals com la capacitat, la potència de descàrrega o el voltatge.

Especificacions	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Densitat d'energia (Wh/kg)	150 - 190	100 - 135	90 - 120
Cicles de vida	500 - 1000	500 - 1000	1000 - 2000
Autodescàrrega/mes	<5%	<5%	<5%
Voltatge cel·la (Volts)	3,6	3,8	3,3
Voltatge màxim (Volts)	4,2	4,2	3,6

Taula 1: Comparació de bateries de liti. Font: <https://www.homepower.com/articles/solar-electricity/equipment-products/lithium-ion-batteries-grid-systems>

Per comprendre el funcionament és important conèixer les parts de les que es compona una bateria de liti (Figura 1). A més a més, aquestes parts són les que, a causa dels cicles¹ i de les condicions d'us, s'aniran degradant fins que la bateria arribi al final de la seva vida útil (EoL, *End of Life*). S'estima que una bateria s'ha de descartar quan aquesta arriba al 80% de la seva capacitat inicial, és a dir, quan ha perdut un 20% de la capacitat d'emmagatzemar energia.

¹En aquest treball, es considera un cicle complet quan una bateria es descarrega i es carrega completament. En canvi, es possible consumir un 50% de la càrrega i després recarregar la bateria. Si es repeteix aquesta operació posteriorment, aquestes dues descàrregues comptaran com un cicle i no com a dos. Per tant, és possible realitzar diverses descàrregues abans de completar un cicle.

Font: <https://support.apple.com/es-co/HT201585>

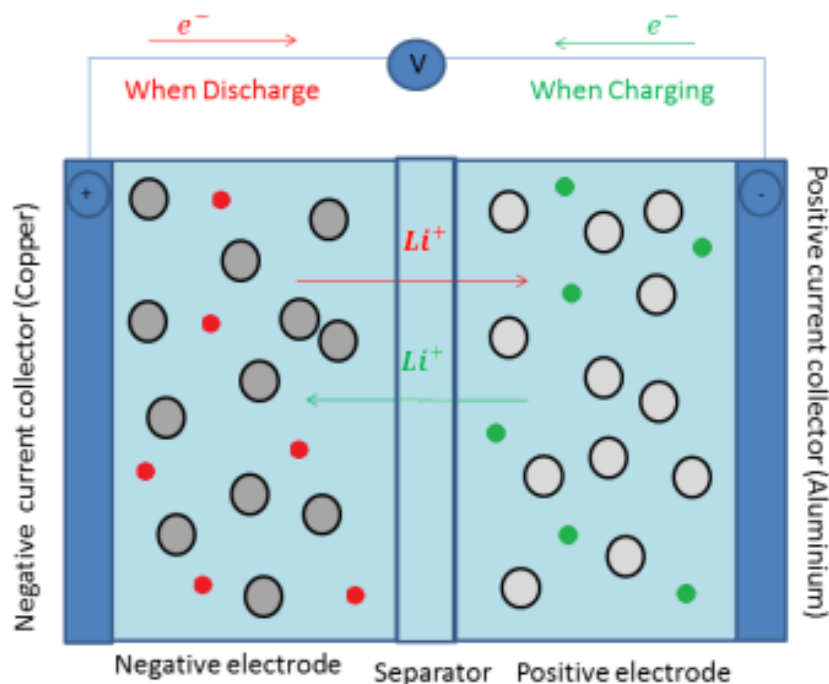


Figura 1: Esquema d'una bateria de ions de liti. Font: [2]

Segons la Figura 1, començant d'esquerra a dreta es descriuran les parts de la bateria.

- Col·lector de corrent negatiu: és una làmina metàl·lica de coure que condueix els electrons cap a l'exterior de la bateria quan es descarrega o cap a l'elèctrode negatiu quan es carrega. Fa de pont d'unió entre l'ànode i el born positiu de la bateria.
- Elèctrode negatiu o ànode: és l'elèctrode on es produeix la reacció d'oxidació quan es descarrega la bateria. En la majoria de les bateries de liti està fabricat de grafit litiat.
- Separador polimèric: és una membrana que deixa passar els ions de liti però no els electrons. Separa les dues cel·les de la bateria.
- Elèctrode positiu o càtode: és la part de la bateria que es redueix quan es descarrega. Està fabricat principalment amb un òxid metàl·lic.
- Col·lector positiu: és una planxa metàl·lica d'alumini que condueix els electrons cap a l'elèctrode positiu de la bateria quan es descarrega o cap a l'exterior de la bateria quan es carrega. Fa de pont d'unió entre el càtode i el born negatiu de la bateria.

Els materials dels elèctrodes de les bateries són diferents segons el camp d'ús d'aquestes i les prestacions que es necessitin. Modificant els materials es s'obtenen diferents propietats i comportaments en el funcionament normal de la bateria. La principal variació i la més visible en funció del material emprat és el potencial elèctric (Taula 2 i Taula 3) [3].

Elèctrodes positius

Composició	Potencial (V)
LiCoO ₂	3,8-4,5
LiNiO ₂	3,5-4,4
LiMn ₂ O ₄	3,6-4,5
LiFePO ₄	3,2-3,4
LiV ₂ O ₅	2,9-3,3

Taula 2: Composició del càtode i potencial associat respecte l'elèctrode d'hidrogen.

Elèctrodes negatius:

Composició	Potencial (V)
LiC ₆	-0,5 – 1,2
LiW ₂	0,0 – 1,2
LiMoO ₂	0,3 - 1,2
LixMy	0,1 – 0,75

Taula 3: Composició de l'ànode i potencial associat respecte l'elèctrode d'hidrogen.

Un cop es determinen els elèctrodes que conformaran la bateria es pot determinar el potencial entre borns a partir de l'expressió:

$$E_{\text{bateria}} = E_{\text{càtode}} - E_{\text{ànode}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Prenent per exemple una bateria fabricada amb un càtode de LiCoO₂ i una ànode de LiC₆, si se substitueixen en l'equació anterior els valors dels potencials de les taules Taula 2 i Taula 3 es pot observar que el voltatge de la bateria és de 3,8 volts agafant els valors mitjos de la Taula 2 i Taula 3 [3]. Malgrat que per cada elèctrode hi hagi un potencial diferent, la majoria de bateries de liti del operen entre 3 i 4 volts, un potencial elevat si es compara amb bateries d'altres tecnologies (Figura 2).

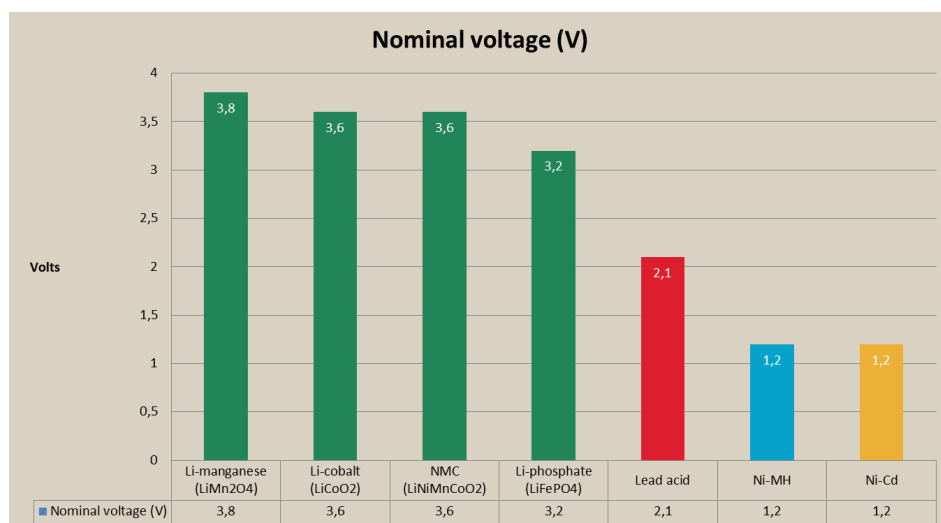


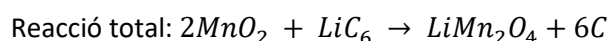
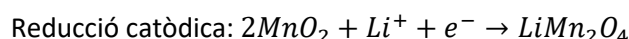
Figura 2: Voltatge de diferents tipus de bateries.

4. Processos de degradació de la bateria

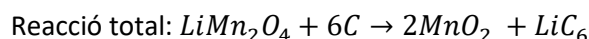
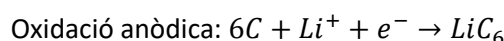
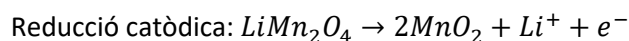
A diferència de les piles d'acid plom (300 cicles [4]), les bateries de liti permeten centenars de cicles de càrrega i descàrrega abans d'haver-les de descartar. Això és degut a que les reaccions principals que es produeixen a l'interior són quasi-reversibles. Per contra, existeixen una sèrie de reaccions irreversibles que minven la capacitat total de la bateria amb el pas dels cicles.

Les reaccions reversibles que es produeixen tant a l'ànode com al càtode en els processos de càrrega i de descàrrega per una bateria de LiMn_2O_4 són les següents:

Reacció a les bateries en el procés de descàrrega [5]



Reacció a les bateries en el procés de càrrega



Aquestes són les reaccions en les que es basa el funcionament de la bateria. En el món real però, ocorren altres reaccions secundàries. El fet per les quals es volen evitar és degut a que són irreversibles i un cop s'han produït aquestes reaccions és impossible tornar a l'estat inicial [6]. Aquests processos produeixen la degradació de la bateria fent que les característiques de la mateixa variïn al llarg del temps.

En la Figura 3 [7] apareix un diagrama on es representa en forma d'esquema quines són les conseqüències d'usar una bateria en diferents condicions desfavorables. En les tres columnes de la imatge, es pot veure:

- Primera columna: mostra una condició de treball de la bateria o una acció sobre ella. (Com es tracta la bateria?)
- Segona columna: reaccions de degradació (Què li passa a la bateria?)
- Tercera columna: efectes de l'envelliment (Què pot notar l'usuari?)

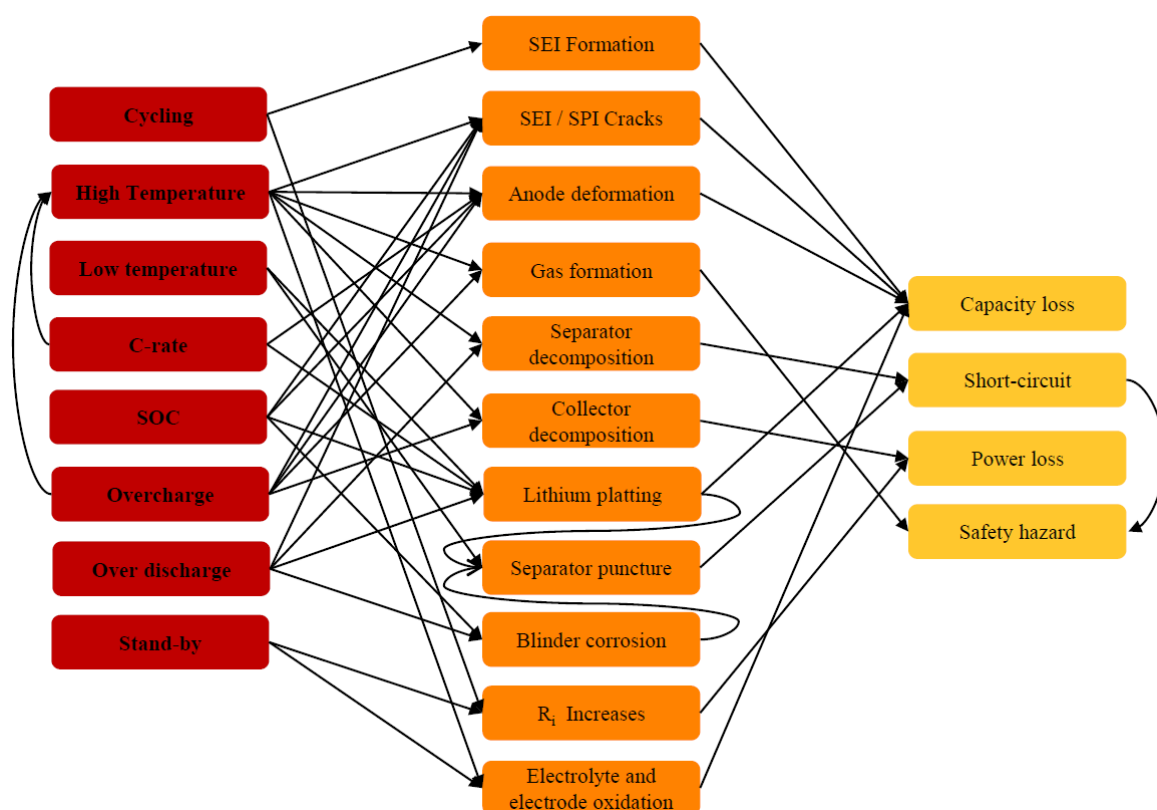


Figura 3: Causes i conseqüències de la degradació a les bateries de liti. Font: [7]

Per relacionar i entendre els ítems de la figura anterior a continuació es classifiquen en una llista.

- Cicles:
 - Formació de la capa SEI
 - Increment de la resistència interna
- Alta temperatura ($T > 40^{\circ}\text{C}$):
 - Trencament de la SEI:
 - Deformació de l'ànode
 - Formació de gas
 - Descomposició del separador
 - Descomposició del col·lector de corrent
 - Oxidació de l'elèctrode i de l'electròlit
- Baixa temperatura ($T < 0^{\circ}\text{C}$):
 - Precipitació de liti
 - Es forada el separador
- C-Rate:
 - Deformació de l'ànode
 - Precipitació de liti

- SOC:
 - Trencament de la SEI
 - Deformació de l'ànode
 - Corrosió
- Sobrecàrrega:
 - Trencament de la SEI
 - Deformació de l'ànode
 - Formació de gas
 - Descomposició del col·lector de corrent
- Sobredescàrrega:
 - Trencament de la SEI
 - Descomposició del separador
 - Precipitació de liti
 - Increment de la resistència interna
- *Stand-by*:
 - Increment de la resistència interna
 - Oxidació de l'elèctrode i de l'electròlit

Cada reacció irreversible té un efecte directe sobre el comportament de la bateria. Tot seguit es classifiquen les reaccions amb els problemes que generen.

- Pèrdua de capacitat:
 - Formació de la capa SEI
 - Trencament de la SEI
 - Deformació de l'ànode
 - Precipitació de liti
 - Oxidació de l'elèctrode i de l'electròlit
- Pèrdua de potència:
 - Descomposició del col·lector de corrent
 - Increment de la resistència interna
- Curtcircuit:
 - Descomposició del separador
 - Es forada el separador
- Perills de seguretat:
 - Formació de gas
 - Curtcircuit

Seguit de la classificació de causa-reacció-efecte s'explica, amb una mica més de detall, les diferents situacions a les que es poden sotmetre les bateries.

Accions:

- Cicles: es considera que a una bateria se li ha fet un cicle quan es carrega i es descarrega completament. Al llarg de la vida de la bateria, inevitablement, augmenten el número de cicles que se li fan.
- Alta temperatura: quan una bateria opera a una temperatura superior a 40°C, aproximadament, es diu que treballa a altes temperatures. S'ha de tenir en compte que l'àmplia majoria de reaccions químiques augmenten la velocitat de reacció quan més gran és la temperatura. El fet de treballar a temperatures elevades afavoreix la cinètica de reaccions irreversibles i a conseqüència, l'envelliment.
- Temperatura baixa: és la situació contrària a l'anterior. Per sota de 10°C, aproximadament, la bateria treballa en condicions de baixa temperatura.
- C-rate[8]: la corrent de descàrrega s'expressa mitjançant el C-rate per relacionar-la amb la capacitat màxima de la bateria, que majoritàriament és diferent entre bateries. Un C-rate d'1C significa que la bateria es descarrega completament en una hora. Si la bateria tingués una capacitat de 4Ah i es descarrega a una taxa de C/4 significa que es descarregarà amb una corrent de 1A i trigarà en descarregar-se 4 hores.
- SOC (State of charge): Estat de càrrega, representa la càrrega restant en tant per cent respecte capacitat màxima de la bateria.
- Sobrecàrrega: la sobrecàrrega d'una bateria de liti es produeix quan se segueix subministrant corrent a una bateria carregada.
- Sobredescàrrega: és el fenomen invers a la sobrecàrrega. Si una bateria està per sota d'un voltatge inferior al d'operació i se li segueix exigint càrrega s'estarà sobredescarregant-la.
- *Stand-by*: fase en la qual es deixa d'utilitzar la bateria durant un llarg període de temps.

Reaccions:

- Formació de la capa SEI[9]: procés en el qual creix una capa sòlida a l'elèctrode de carboni. És el principal mecanisme d'envelliment de les bateries de liti. La formació de SEI és beneficiosa ja que al separar l'ànode de l'electròlit aquest últim no es degrada. El problema és que aquesta capa no para de créixer i consumeix liti, cosa que fa que disminueixi la capacitat de la bateria.
- Trencament de la SEI: degut a l'expansió i contracció tèrmica la capa SEI es pot fracturar.
- Deformació de l'ànode: l'ànode pot perdre la forma original i dificultar la disposició dels ions de liti

- Formació de gas: algunes reaccions químiques irreversibles formen gasos, com per exemple l'hidrogen o vapor d'aigua. La bateria està tancada hermèticament i la formació de gasos implica que aquesta s'infli i pugui explotar.
- Descomposició del separador: perdre la separació entre l'ànode i el càtode farà que els electrons circulin per l'interior de la bateria fent que quedi inutilitzada.
- Precipitació del liti: depenent de la reacció química que es produeixi es pot formar com a subproducte una sal de liti insoluble a l'electròlit i com a conseqüència aquesta precipita. El compost que es forma és molt estable cosa que impedeix que el liti que ha precipitat en forma de sal pugui intercanviar electrons. Aquesta precipitació es produeix en forma de dendrites.
- Es forada el separador: la formació de dendrites (precipitació) degut a la seva forma punxeguda poden foradar el separador unint els elèctrodes
- Corrosió: la corrosió del col·lector de corrent disminueix l'eficiència de transferència de càrrega [10].
- Increment de la resistència interna (R_i): que la resistència interna augmenti causa que el voltatge de la bateria sigui inferior.
- Oxidació de l'elèctrode i l'electròlit: es degraden els compostos que conformen els elèctrodes i l'electròlit.

Efectes:

- Pèrdua de capacitat: la quantitat de ions de liti de la bateria és directament proporcional a la capacitat. Els mecanismes que consumeixen liti minven la seva capacitat.
- Curt-circuit: aquest curtcircuit no fa referència a que es connectin els dos borns de la bateria sense cap càrrega sinó a un curtcircuit intern. Es produeix quan es formen dendrites entre el càtode i l'ànode que perforen el separador i s'uneixen.
- Pèrdua de potència: els processos que com la SEI dificulten els processos de difusió del liti, disminueixen la potència que pot proporcionar la bateria.
- Perills de seguretat: quan una bateria curtcircuitada flueix una alta intensitat de corrent de manera descontrolada que fa augmentar de manera brusca la temperatura podent produir l'explosió d'aquesta. A dins de la bateria es pot generar gas hidrogen i si es perfora l'embolcall de la bateria en presència d'oxigen pot produir una explosió violenta seguida de la combustió de la cel·la.

5. Envelliment estudiat en aquest treball

Com s'ha vist a l'apartat 4, una bateria pot envellir degut a diferents causes. Per contra, no totes contribueixen de la mateixa manera quan la bateria arriba al final de la seva vida útil. Per això, aquest treball se centra en les causes d'envelliment que cobren més importància i que són les més determinants sobre el comportament de la bateria a mesura que augmenta el número de cicles.

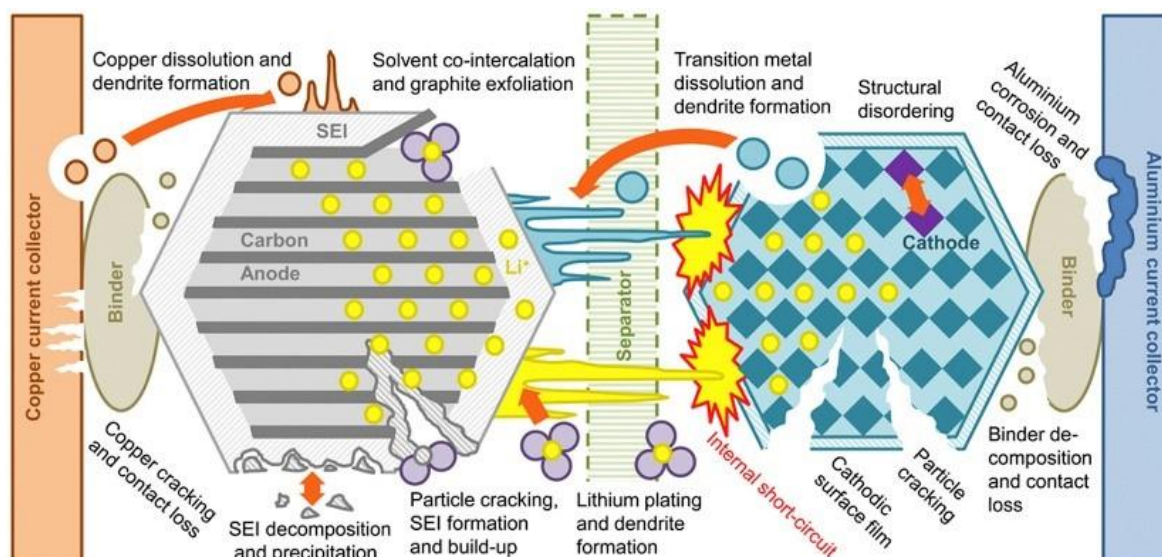


Figura 4: Processos de degradació d'una bateria. Font: [11].

La causa principal de degradació d'una bateria de ions de lití és la pèrdua de lití ciclable; Lli (*Lost of Lithium inventory*) o també, LoCL (*Lost of Cyclable Lithium*).

Quan es parla de pèrdua de lití significa que l'ió de lití (Li^+) encarregat d'agafar i cedir electrons reacciona amb altres compostos per formar-ne d'altres més estables [12]. Els àtoms de lití associats en altres compostos han perdut la capacitat d'oxidar-se i reduir-se fent que la capacitat de la bateria disminueixi. La pèrdua de material actiu fa referència al fet que la formació de compostos no desitjats bloqueja el pas dels ions de lití cap a l'ànode i el càtode i minimitza la quantitat de càrrega que pot intercanviar la bateria.

La pèrdua de lití es produeix principalment a la SEI que succeeix principalment a l'ànode. La formació de la SEI protegeix l'elèctrode contra la descomposició del solvent però a mesura que creix va disminuint la quantitat total de lití [13][14].

En la Figura 5 es pot observar el creixement de la SEI en una bateria de nanotubs de silici. La formació de la SEI es forma de manera anàloga a l'elèctrode de grafit d'una bateria de lití. En la Figura 5 la imatge

de l'esquerra correspon a l'elèctrode que no ha estat sotmès a cap descàrrega. En canvi, la de la dreta a causa dels cicles s'ha dipositat un compost a sobre de la superfície de l'ànode.

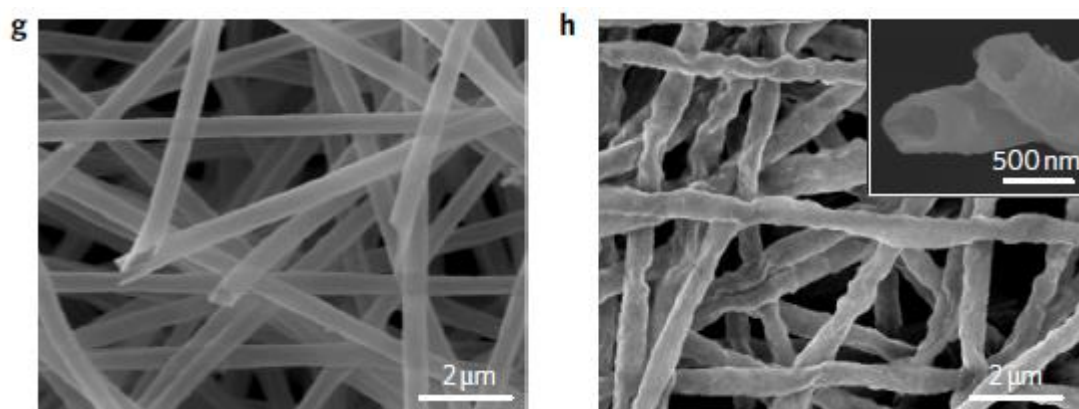


Figura 5: Imatge SEM de l'elèctrode de nanotubs de silici abans i després de la formació de la SEI. Font: [15].

Un altre efecte que es produeix quan es forma la SEI és l'exfoliació de les capes de grafit de l'ànode (Figura 6). Aquesta separació de les capes de grafit impedeix que els ions que han d'ocupar els llocs vacants entre els àtoms de carboni s'hi puguin col·locar degut a que la separació de les capes és massa gran.

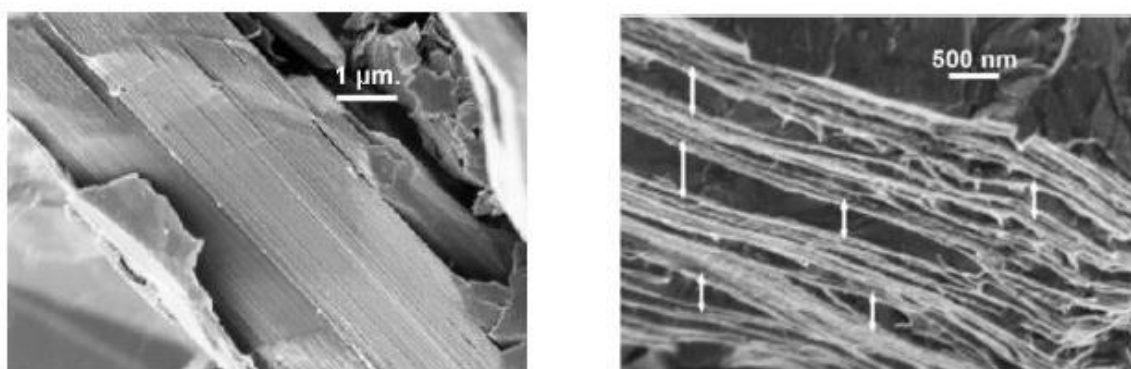


Figura 6: Exfoliació de les capes de grafit de la bateria. Font:[16].

Aquest fenomen (Figura 6) està lligat a la formació de SEI però es considera com una pèrdua de material actiu (LAM) ja que aquestes capes de grafit no seran útils per emmagatzemar ions de liti. L'exfoliació influeix negativament en la capacitat de la bateria però com és un procés més complicat de descriure amb equacions no s'inclourà a dins d'aquest treball.

Per estudiar el comportament i les propietats de les bateries en funció de les condicions d'ús es poden realitzar dos tipus de models: teòrics i pràctics. Cadascun dels mètodes té una sèrie d'avantatges i

inconvenients que s'han de tenir en compte a l'hora de voler fer un estudi. A continuació s'enumeren els avantatges i els inconvenients que presenta cada tipus de model (Taula 4):

Model teòric	Model experimental
Hi ha una quantitat important de fenòmens interns que fan que desenvolupar un model 100% real sigui pràcticament impossible.	Són més fàcils de parametritzar. Degut a que pots escollir les variables que s'analitzen.
Permet escollir quins fenòmens incorporar o descartar tant perquè siguin irrelevants a efectes pràctics o perquè no siguin d'interès a l'estudi.	El model experimental té en compte tots els processos interns i condicions externes (temperatura, C-rate...) encara que es coneguin o no dits processos.
Per crear models precisos i robustos es necessita un ordinador amb una potència de càlcul elevada.	Demanden menys càlcul computacional.
Encara que per alguns programes el temps de càlcul es pot allargar durant alguna hora, és inferior al temps que es triga en desenvolupar el muntatge experimental	El temps per obtenir segons quins resultats experimentals es pot allargar molt en el temps. (P.E.: Càlcul OCV pel mètode GITT. [17])
Resum: el model teòric permet fer ajustos (de materials, dimensions, condicions...) modificant els paràmetres corresponents mentre que el model experimental només reproduïx aquelles condicions en les que s'ha realitzat la presa de dades i per aquell tipus concret de bateria. Un cop s'ha desenvolupat el model es poden obtenir resultats per diferents bateries de manera molt més ràpida que obtinguts a partir de models experimentals degut al temps de preparació i temps de presa de dades manual.	

Taula 4: Avantatges i inconvenients d'usar un model teòric o un experimental.

Per aquest treball s'ha desenvolupat un model matemàtic per poder estudiar l'envelliment en diferents configuracions i condicions de la bateria. A més a més, es pretén que en aquest model es vagin implementant diferents funcions en posteriors Treballs Final de Grau.

6. Fonaments químics i matemàtics

Com s'ha esmentat a l'apartat 5 la formació de la capa SEI és el factor principal d'envelliment de la bateria degut al consum de liti que comporta. La càrrega de la bateria és directament proporcional a la quantitat de ions de liti, per tant, si disminueix la concentració de ions també ho farà la capacitat i la potència. Els procés de formació de la SEI té lloc a la superfície de l'ànode, entre les partícules de l'ànode i l'electròlit.

6.1. Reaccions de degradació

Les reaccions de degradació ocorren degut a que tenen una cinètica favorable cap als productes. Com aquests processos són coneguts, hi ha equacions que els poden parametritzar, es desenvolupa un model matemàtic que estudia com evolucionen aquests compostos en funció del número de cicles.

Cada procés succeeix a una velocitat diferent associat a la seva cinètica, però el fet que es treballi en un sistema complex i amb una gran diversitat de reaccions químiques, fa que a la pràctica tots els processos depenguin un de l'altre. Per saber com es comporta tot el sistema, es necessiten conèixer les equacions matemàtiques que governen cada procés electroquímic i modelitzar-los conjuntament.

6.1.1. Formació de la SEI

El creixement de la SEI és degut a la descomposició electroquímica de l'electròlit que es comença a formar a partir del primer cicle de la bateria procés que ocupa dues reaccions químiques explicades a les figures (Figura 7 i Figura 8) [18][19].

El primer pas de tots és la descomposició de l'electròlit format principalment per carbonat d'etilè. Dues molècules de carbonat d'etilè es redueixen produir etiledicarbonat i etilè.

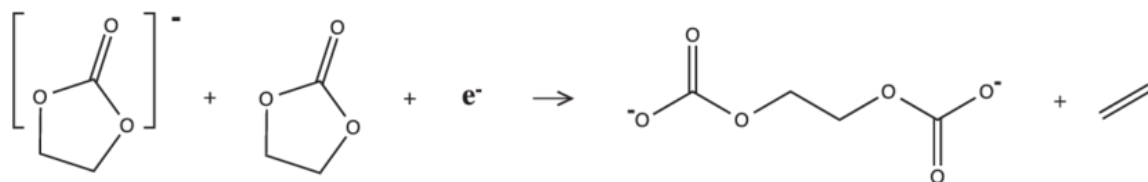


Figura 7: Descomposició de l'electròlit. Font: [20]

Posteriorment, cada molècula d'etiledicarbonat s'associa amb dos ions de liti per formar l'etiledicarbonat de liti.

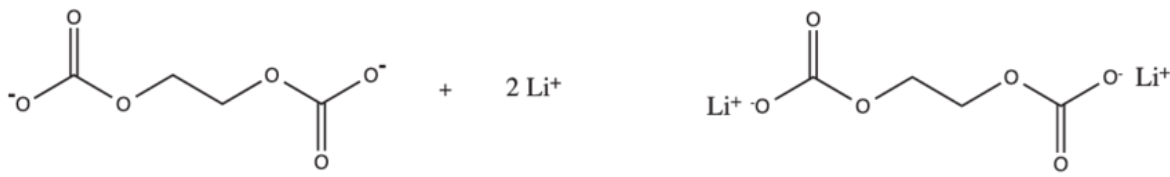


Figura 8: Formació del compost de la SEI. Font: [20]

Aquesta sèrie de reaccions químiques consumeixen liti degut a que un cop s'associen els ions de liti a l'etilecarbonat es forma una molècula estable. El liti que ha reaccionat, no serà capaç d'intercanviar electrons, per tant, no intervindrà en el procés de càrrega i descàrrega, cosa que farà que la capacitat de la bateria disminueixi a mesura que es van consumint aquest ions de liti.

6.1.2. Model matemàtic

Per conèixer la velocitat de reacció de desaparició dels ions de liti es necessita tenir presents les característiques elèctriques i químiques de la bateria que veurem tot seguit.

6.1.2.1. Formació de la SEI

Les equacions per calcular el creixement de la SEI són expressions matemàtiques derivades de l'equació de Butler-Volmer (Eq. 6.1).

$$i = i_0 * \left[e^{\left[-\frac{\alpha_a F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} - e^{\left[-\frac{\alpha_c F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} \right] \quad (\text{Eq. 6.1})$$

On i és la intensitat de corrent, α_a és el coeficient de transferència de càrrega anòdic i α_c el catòdic, F és la constant de Faraday, R és la constant dels gasos ideals, T és la temperatura i $\Phi_1 - \Phi_2$ és el sobrepotencial.

La velocitat de reacció està lligada a la densitat de corrent intercanviada a l'ànode [21].

$$i_{SEI}^* = -F k_{SEI} c_{ec} * e^{\left[-\frac{\alpha_{SEI} F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

On k_{SEI} és la constant de reacció de la SEI i c_{ec} la concentració del solvent. Els altres paràmetres indiquen el mateix que en l'equació (Eq. 6.1).

S'ha de tenir en compte que a mesura que el gruix (δ) de la SEI augmenta, la velocitat de reacció disminueix amb un factor exponencial. Això és degut a que a mesura que augmenta el gruix de la SEI

és torna impermeable a l'electròlit i aquest no pot arribar a la superfície de l'ànode i encara que sempre es va consumint liti, cada cop ho fa a una velocitat R menor [13].

$$R(\delta) = e^{-\lambda_{SEI}\delta} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

L'expressió final de la corrent intercanviada en la formació de la SEI s'obté quan s'incorpora el factor d'atenuació en l'equació (Eq. 6.2)

$$i_{SEI} = R(\delta) * i_{SEI}^* = -e^{-\lambda_{SEI}\delta} F k_{SEI} c_{ec} * e^{\left[-\frac{\alpha_{SEI}^2 F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

El gruix de la SEI s'obté a partir de la densitat de corrent mitjançant l'expressió 6.4.

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{i_{SEI}}{2F} \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

En aquesta fórmula $d\delta$ és el diferencial de gruix, dt és el diferencial de temps, M_{SEI} indica el pes molecular i ρ_{SEI} la densitat.

6.1.2.2. Dipòsit de manganès

Un altre mecanisme de degradació de les bateries és el dipòsit de manganès a les partícules del càtode (LiMn_2O_4). El fet que el manganès es redueixi fa disminuir el nombre de ions de liti perquè la reacció de reducció del manganès consumeix dos electrons necessaris pel procés d'intercalació del liti.



L'expressió que controla la deposició del manganès també ve determinada de manera anàloga a la formació de SEI per l'equació de Butler Volmer .

$$i_{Mn_dep}^* = -F k_{Mn_dep} c_{Mn^{2+}} * e^{\left[-\frac{\alpha_c^{Mn_dep} 2F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

De la mateixa manera que es veu afectada la velocitat de creixement de la SEI es veu afectada el dipòsit de manganès. Aquesta velocitat disminuirà quan el gruix de la SEI augmenti.

$$i_{Mn_dep} = -e^{-\lambda_{Mn_dep}\delta} F k_{Mn_dep} c_{Mn^{2+}} * e^{\left[-\frac{\alpha_c^{Mn_dep} 2F}{RT} (\Phi_1 - \Phi_2) \right]} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

6.2. Potencial del LiC_6

El potencial del carboni litiat varia en funció del liti romanent al carboni. Per modelitzar el potencial s'ha de fer ús de l'equació de Redlich-Kister [22].

$$FU = FU^0 + RT \ln \left(\frac{1 - x_{\alpha,i}}{x_{\alpha,i}} \right) + \left\{ \sum_{k=0}^N A_k \cdot \left[(2x_{\alpha,i} - 1)^{k+1} - \frac{2x_{\alpha,i}k(1 - x_{\alpha,i})}{(2x_{\alpha,i} - 1)^{1-k}} \right] \right\} \quad (\text{Eq. 6.9})$$

Els coeficients usats per l'equació de Redlich-Kister que ajusten al potencial a l'ànode de carboni són:

Paràmetres	Valor
N	10
U0	-1.7203
A0	-0.35799×10^6
A1	-0.35008×10^6
A2	-0.35247×10^6
A3	-0.35692×10^6
A4	-0.38633×10^6
A5	-0.35908×10^6
A6	-0.28794×10^6
A7	-0.14979×10^6
A8	-0.39912×10^6
A9	-0.96172×10^6
A10	-0.63262×10^6

Taula 5: Paràmetres de l'equació de Redlich-Kister.

6.3. Voltatge en circuit obert (OCV)

El voltatge en circuit obert (OCV) es defineix com el voltatge entre els dos elèctrodes quan no hi circula corrent entre ells i quan estan en equilibri químic [17]. El potencial de les bateries de liti no és constant al llarg del seu període de descàrrega, i com a conseqüència, s'ha de modelar la corba que segueix [23].

$$V_{ocv} = a + b \cdot (-\ln(s))^m + c \cdot s + d \cdot e^{n(s-1)} \quad (\text{Eq. 6.10})$$

Per ajustar el voltatge en funció de l'estat de càrrega es necessita saber els paràmetres de la fórmula (Eq. 6.10) que anteriorment han sigut determinats experimentalment.

Paràmetre	Valor	Unitats
a	3,875	Volts
b	-0,335	Volts
c	-0,5332	Volts
d	0,8315	Volts
m	0,653	---
n	0,6	---
s	(0<s<1)	SOC (tant per u)

Taula 6: Paràmetres per calcular l'OCV

6.4. Pèrdua de liti degut a la SEI

El creixement de la SEI consumeix liti a mesura que creix. El liti perdut s'ha de calcular a partir del gruix (δ) d'aquesta capa.

A partir del radi de la partícula i del gruix de la SEI es determina el volum de SEI (Eq. 6.11) al voltant de cada partícula.

$$V_{SEI} = \frac{4}{3} \pi \left[(r_{part} + \delta)^3 - r_{part}^3 \right] \quad (\text{Eq. 6.11})$$

La densitat, el pes molecular i el número de mols de liti de cada molècula de SEI són valors coneguts es calculen els mols totals de SEI (Eq. 6.12) que hi ha al voltant de cada partícula.

$$Mol_{SEI} = \frac{V_{SEI} \cdot \rho_{SEI} \cdot 2}{M_{SEI}} \quad (\text{Eq. 6.12})$$

La concentració inicial de mol de liti es troba a partir de la següent expressió:

$$Mol_{inicial_{Li}} = V_{part} \cdot C_{\text{ànode},Li} \quad (\text{Eq. 6.13})$$

Un cop se sap la quantitat de liti inicial i a la SEI es troba el percentatge de liti romanent a l'ànode.

$$\%Li = \frac{Mol_{Li_{part,a}} \cdot Mol_{Li_{SEI}}}{Mol_{Li_{part,a}}} \quad (\text{Eq. 6.14})$$

6.5. Corbes de temperatura

Per simular l'escalfament de la bateria a mesura que aquesta es carrega o es descarrega se simulen quatre comportaments diferents. Amb la funció Temp.m (veure apartat 7.4) es poden definir les temperatures inicials i finals de la càrrega i descàrrega i amb quina funció ho farà.

6.5.1. Temperatura constant

La temperatura es manté constant, s'ha de fixar que la temperatura inicial i final sigui la mateixa. Aquest mode correspon amb una refrigeració perfecta de la bateria, on tota la calor generada es manté constant al llarg de la càrrega i la descàrrega.

La corba d'escalfament de la bateria és:

$$T = T_{inicial} = T_{final} \quad (\text{Eq. 6.15})$$

6.5.2. Temperatura lineal

Aquesta corba d'escalfament representa una bateria que no intercanviï calor amb l'entorn. La calor es va acumulant i fa augmentar la temperatura a un ritme constant.

La corba d'escalfament de la bateria és:

$$T = k \cdot x + T_0 \quad (\text{Eq. 6.16})$$

On x és el temps en minuts o SOC (1-100min=1-100%), T_0 és la temperatura inicial, k és el pendent de la recta i T és la temperatura per cada x .

El pendent de la recta es calcula:

$$k = \frac{T_f - T_0}{x_{100} - x_0} \quad (\text{Eq. 6.17})$$

6.5.3. Temperatura en forma d'arrel

Representar l'escalfament mitjançant una arrel aproxima l'escalfament al que pateix una bateria en el seu funcionament normal. Els primers minuts creix ràpidament per posteriorment estabilitzar-se.

Aquesta fase correspon a quan la bateria genera la mateixa calor que es dissipa, per tant, la temperatura es manté constant.

La corba d'escalfament de la bateria és:

$$T = \sqrt[4]{k \cdot x} \cdot T_0 \quad (\text{Eq. 6.18})$$

En aquest cas la k és un paràmetre per ajustar la corba als valors inicials i finals de temperatura.

$$k = \frac{\left(\frac{T_f}{T_0}\right)^4}{x_{100} - x_0} \quad (\text{Eq. 6.19})$$

6.5.4. Temperatura exponencial

Per últim s'escull una funció arbitrària que s'afegirà a les simulacions per comprovar si l'escalfament depèn de la temperatura inicial i final, de la corba d'escalfament o si no té dependència d'aquests factors.

La corba d'escalfament de la bateria és:

$$T = T_0 e^{kx} \quad (\text{Eq. 6.20})$$

En aquest cas la k és un paràmetre per ajustar la corba als valors inicials i finals de temperatura.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)}{x_{100} - x_0} \quad (\text{Eq. 6.21})$$

7. Programes MATLAB

Per calcular la pèrdua de liti dins d'una bateria a partir de les equacions descrites a l'apartat 6, s'utilitza el programa MATLAB. Es necessita una eina computacional per fer les simulacions degut a la complexitat de les equacions i les innumerables iteracions que s'han de realitzar per obtenir un resultat. A més a més, un cop creat el model és molt més fàcil poder testejar amb diferents valors per extreure conclusions si es fa mitjançant un programa executable.

Per evitar tenir un programa amb un nombre elevat de línies de codi que dificulten la seva comprensió i la correcció d'errors, tot el codi utilitzat s'ha dividit en diferents funcions i *scripts*. Cada funció és una part del model que quan s'englobin totes en un sol script s'obtindrà el resultat desitjat. En els següents subapartats es descriurà cada funció a més a més d'especificar les variables d'entrada (INPUTS), les variables de sortida (OUTPUTS) els programes que crida cada funció.

7.1. RUN_TFG.m

Aquest és el *script* principal d'aquest treball. Quan s'executa aquest fitxer crida i carrega tots els programes necessaris per calcular la pèrdua de liti segons les característiques descrites en el fitxer "Caracteristiques.m".


	Variable	Tipus	Unitats	Explicació
INPUT	---	---	---	Els scripts no tenen <i>inputs</i> .
OUTPUT	LOL_TOTAL	Vector	%	Retorna el valor de la pèrdua de liti de totes les partícules.

Taula 7: Inputs i Outputs de l'script RUN_TFG.m.

Programes que executa	Tipus de programa
Caracteristiques.m	Script
particules.m	Funció
Temp.m	Funció
SEI_temp_Mn.m	Funció

Taula 8: Programes que executa l'script RUN_TFG.m.

Per facilitar l'execució d'aquesta part de codi s'ha escrit en un *script* per dos motius: Primerament, totes les variables que s'executen en un script queden emmagatzemades al *Workspace* de Matlab. Tenir guardats els resultats de les variables permet exportar-les per fer un tractament posterior. L'altra motiu és poder executar les parts del codi que es necessitin evitant així l'espera que trigaria en executar-se tot el codi (Veure advertència Figura 9).



El temps de càlcul d'aquest programa varia segons les característiques de l'ànode de la bateria. Unes dimensions grans ($>150 \times 600 \mu\text{m}$) i una mida de partícula petita ($<6 \mu\text{m}$) comporta un temps de càlcul major a una hora.

Figura 9: Perill

7.2. Caracteristiques.m

Aquest script conté les variables a partir de les quals s'estudiarà l'envelliment. Estan separades del codi principal per poder editar-les sense modificar reiteradament el codi principal. Les variables que es poden modificar són:

Variable	Tipus	Unitats	Explicació
gruix	Integer/ float	Micròmetres	Gruix de l'ànode
altura	Integer/ float	Micròmetres	Alçada de l'ànode
desv	Integer/ float	---	Desviació típica del radi de les partícules
percentatgearea	Integer/ float	Tant per cent (%)	% Material actiu
mitj	Integer/ float	Micròmetres	Radi mitjà de les partícules
Temp_inicial	Integer/ float	Graus centígrads	Temperatura inicial
Temp_final	Integer/ float	Graus centígrads	Temperatura final
func	String	---	Tipus de corba de temperatura

Taula 9: Variables al fitxer "Caracteristiques.m".

7.3. Particules.m

Quan s'executa aquest programa es genera una distribució gaussiana de partícules a partir de les dades que introduïdes en el fitxer "característiques.m". Un cop generades es reparteixen aleatòriament entre la secció de l'ànode. Després d'aquests dos càlculs es retorna una gràfica per observar la distribució de les partícules i una llista de les partícules i les característiques més importants [24].

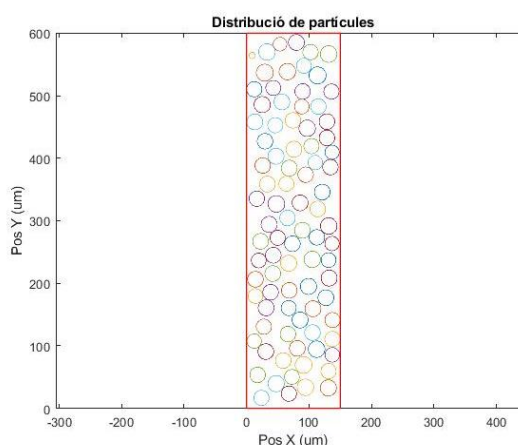


Figura 10: Distribució de partícules a l'ànode. Diàmetre mitjà=25 μm .

	Variable	Tipus	Unitats	Explicació
INPUT	gruix	Integer/ float	Micròmetres	Gruix de l'ànode
	altura	Integer/ float	Micròmetres	Alçada de l'ànode
	desv	Integer/ float	---	Desviació típica del radi de les partícules
	percentatgearea	Integer/ float	Tant per cent (%)	% Material actiu
OUTPUT	area	Float	Micròmetres ²	Àrea de la partícula
	diàmetre	Float	Micròmetres	Diàmetre de la partícula
	radi	Float	Micròmetres	Radi de la partícula
	posx	Float	Micròmetres	Abscissa del centre de la partícula
	posy	Float	Micròmetres	Ordenada del centre de la partícula
	dist	Float	Micròmetres	Distància amb partícula contigua

Taula 10: Inputs i Outputs del fitxer "Particules.m"

Aquest programa executa uns altres dos programes per poder generar les partícules i fer la representació visual. Aquests dos fitxers són:

Programes que executa	Tipus de programa
circle.m	Script
ponbolas.m	Funció

Taula 11: Programes que executa el fitxer "Particules.m"

7.4. Temp.m

Les velocitats de reacció depenen de la temperatura a la qual succeeixen. Aquest programa calcula un perfil de temperatures (Figura 11) segons les dades introduïdes i retorna un vector amb la temperatura d'operació de la bateria per cada tant per cent d'estat de càrrega.

	Variable	Tipus	Unitats	Explicació
INPUT	Ti	Integer/ float	Graus centígrads (°C)	Gruix de l'ànode
	Tf	Integer/ float	Graus centígrads (°C)	Alçada de l'ànode
	Type_func	String	Veure Taula 2	Desviació típica del radi de les partícules
OUTPUT	Temp_v	Float	Graus Kelvin (K)	Àrea de la partícula

Taula 12: Inputs i Outputs del fitxer "Particules.m"

Aquesta funció permet obtenir 4 series de dades de temperatura per poder ajustar el model segons el tipus de bateria i les condicions de l'entorn. Aquestes corbes són diferents segons la sentència que tingui la variable "Type_func".

Funcions	Type_func
Constant	"" (String buit)
Lineal	"linear"
Exponencial	"exponential"
Arrel	"root"

Taula 13: Funcions disponibles del fitxer Temp.m

El resultat després de fixar la temperatura inicial i final i executar la funció per les diferents corbes dona com a resultat:

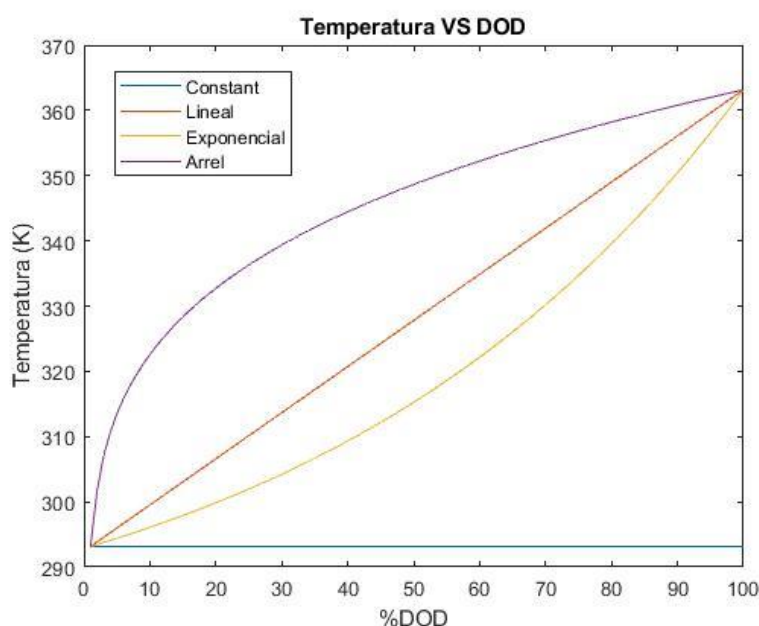


Figura 11: Corbes de temperatura en funció de la profunditat de descàrrega.

7.5. SEI_temp_Mn.m

A partir d'aquesta funció es pot calcular l'envelliment per pèrdua de liti ciclable d'una partícula de carboni litiat quan se sotmet a un nombre determinat de cicles. Quan s'acaba d'executar el programa, aquest retorna un vector amb la pèrdua de liti acumulada a cada cicle. Aquest programa ha sigut desenvolupat a partir de les equacions de Butler-Volmer desenvolupades a l'apartat 6.1.2.

	Variable	Tipus	Unitats	Explicació
INPUT	Cycles	Integer	---	Número de cicles
	Part_radius	Integer/ float	Micròmetres	Radi de la partícula
	Temp_SOC	Vector	Graus Kelvin (K)	Vector de la funció Temp.m
OUTPUT	Tot_Li_loss_v	Float	Tant per cent (%)	Pèrdua de liti de la partícula

Taula 14: Inputs i Outputs de la funció SEI_Temp_Mn.m

Per fer funcionar aquest programa es necessiten dos rutines que calculin el potencial de l'elèctrode de grafit i voltatge de la bateria en funció de l'estat de càrrega.

Programes que executa	Tipus de programa
LiC6_pot.m	Funció
V_SOC_r.m	Funció

Taula 15: Programes que executa la funció SEI_Temp_Mn.m

7.6. LiC6_pot.m

El potencial de l'elèctrode de grafit es pot calcular amb l'equació de Redlich-Kister i els paràmetres definits a l'apartat 6.2. Per comprovar que el model de Redlich-Kister i la seva programació és correcte es compara el resultat del fitxer *LiC6_pot* amb les dades extretes a la bibliografia[25].

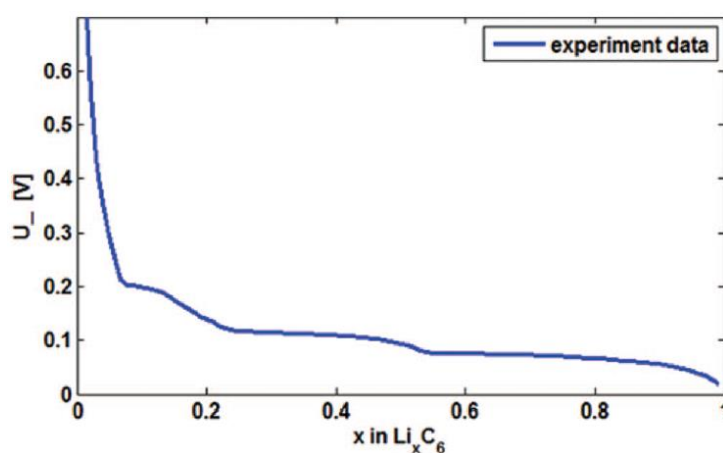


Figura 12: Potencial de l'ànode en funció de la fracció de liti extret de la bibliografia. Font: [25].

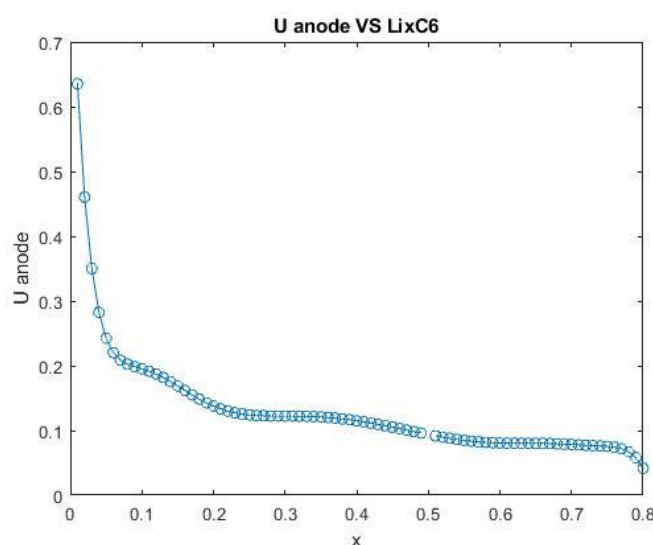


Figura 13: Potencial de l'ànode en funció de la fracció de liti del programa de Matlab.

Cal comentar que a partir d'una fracció de liti superior al 80%, es pot observar que el que diu la bibliografia i el resultat que retorna la funció de Matlab difereixen. No hi ha cap problema pràctic degut a que no es necessita calcular el potencial més enllà d'aquesta xifra ($y=0,8$).

7.7. $V_{SOC_r.m}$

Per calcular el voltatge de la bateria en funció de l'estat de càrrega s'utilitza el model matemàtic descrit a l'apartat 6.3. Per comparar la veracitat d'aquest model es compara amb l'article del qual s'ha extret el model del creixement de la SEI [25].

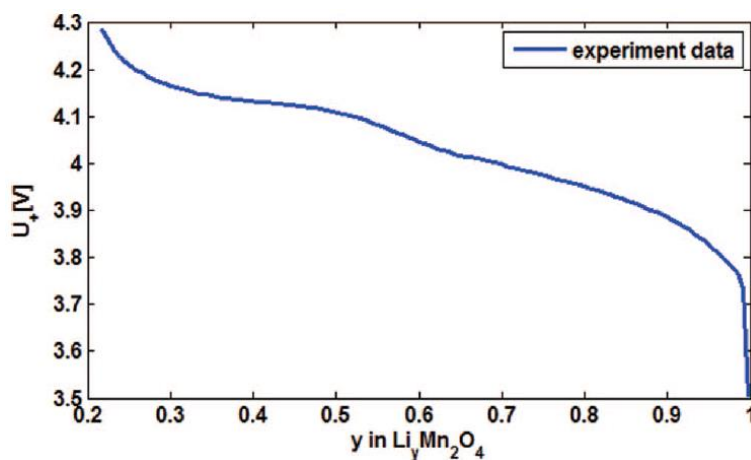


Figura 14. Voltatge en circuit obert de l'elèctrode positiu. Font: [25].

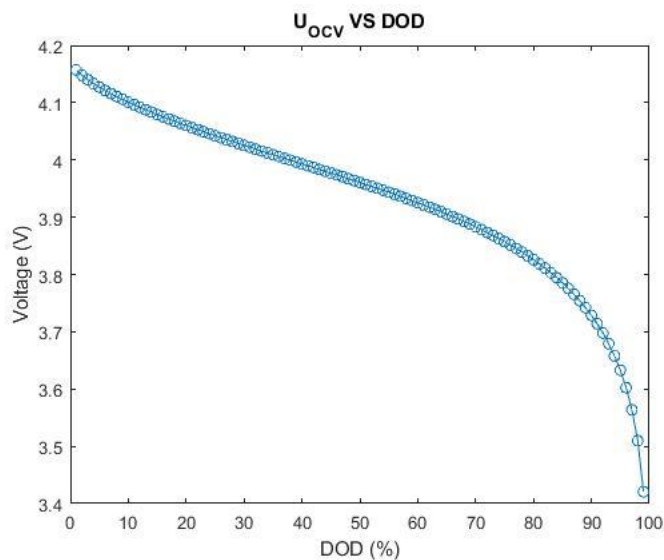


Figura 15. Voltatge en circuit obert de l'elèctrode positiu calculat amb Matlab.

Malgrat que les dues gràfiques no coincideixen al 100% i que es treballa en el tram lineal de la gràfica, que és on millor ajusta, les variacions dels resultats obtinguts són imperceptibles.

7.8. Definició de variables

Abans de començar les simulacions es decideixen les variables que representen diferents característiques de la bateria i diferents situacions. Les variables que es tenen en compte s'enumeren en els següents apartat i apareix una breu justificació de per que s'ha triat com a variable. A més a més també es defineixen els valors que s'han dut a terme a les simulacions.

Abans dels valors variables en les simulacions es descriuran aquells que s'han mantingut constants.

7.8.1. Gruix i alçada de l'ànode

El gruix de l'ànode s'ha escollit segons bibliografia que fixava aquest a $150\mu\text{m}$ [25]. Per l'alçada s'ha buscat una mida arbitrària però que compleixi dues condicions: que a dins d'aquesta àrea hi càpiga un nombre representatiu de partícules i que el temps de càlcul sigui inferior a una hora. S'ha fixat l'alçada a $600\mu\text{m}$.

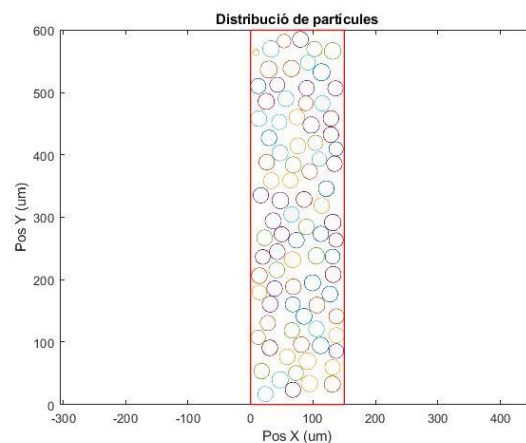


Figura 16: Distribució de partícules a l'ànode. Diàmetre mitjà = $25\mu\text{m}$.

7.8.2. Porositat

Com la geometria de les partícules és esfèrica, és impossible que tot l'espai de l'ànode estigui ocupat per material actiu. En aquest problema es fixa la porositat (o la relació de material actiu) que hi ha a l'ànode. Es manté constant per assegurar que sigui quin sigui el radi de les partícules que conformen l'ànode el volum de carboni litiat respecte el volum de l'ànode sigui sempre el mateix. El percentatge de material actiu a l'ànode (47,1%) es fixa a partir de la bibliografia [25].

7.8.3. Desviació del diàmetre de la partícula

La desviació típica (o estàndard) s'ha fixat a 1. És un valor partit per evitar una dispersió molt gran de les partícules. Com que es vol estudiar el creixement de la SEI en funció del radi, s'ha d'evitar tenir una mostra de radis molt dispersos per evitar que influeixi. També es vol estudiar en quina mesura s'afavoreix la SEI en funció del radi de les partícules. Si la dispersió és molt gran, es podria donar el cas, per exemple, que el radi més petits influeixin sobre els altres més grans i fossin menyspreables. Per això amb una mostra "compacta" s'assegura que el comportament de la SEI serà mes o menys semblant per totes les partícules.

7.8.4. Radi mitjà

Es vol estudiar si el radi de les partícules influencia en el creixement de la SEI i, en cas afirmatiu si segueix alguna relació coneguda.

Diàmetre de la partícula
6 μm
12.5 μm
25 μm
35 μm
45 μm
55 μm

Taula 16: Llista de diàmetres estudiats.

7.8.5. Temperatures

A dins del rang s'escull: la temperatura ambient, 20°C; una temperatura mitja i una alta, 40°C i 60°C i una extremadament alta, 90°C. També es modelen diferents corbes per comprovar si l'envelliment depèn de la progressió de temperatures o només de la temperatura inicial i final.

Corba de temperatura	Temperatures
Constant	20,40,60,90 °C
Lineal	20-40, 20-60, 20-90 °C
Exponencial	20-40, 20-60, 20-90 °C
Arrel	20-40, 20-60, 20-90 °C

Taula 17: Llista de temperatures estudiades.

Amb totes les dades anteriors, es procedeix a simular totes les situacions possibles. Cal tenir en compte que per cada corba de temperatura es fan 3 ó 4 progressions de temperatures diferents i per cadascuna d'aquestes s'estudien tots els diàmetres descrits a l'apartat 7.8.4. Això fa un total de 78 simulacions independents.

8. Resultats

En aquest capítol es mostren totes les simulacions fetes a partir dels programes descrits a l'apartat 7. Per fer les simulacions es defineixen prèviament les variables i posteriorment s'executen modificant totes les variables per cobrir totes les combinacions possibles.

8.1. Anàlisi de resultats

Un cop conegudes les variables i les combinacions que se simularan, s'executen els programes i s'exporten els resultats a un full de càlcul Excel. Quan s'han realitzat totes les simulacions, es procedeix a analitzar cas per cas totes les dades obtingudes.

8.1.1. Creixement de la SEI

EL model creat representa el creixement de la SEI per un nombre donat de cicles. S'escullen 900 cicles ja que el l'article [25] a partir del qual s'ha desenvolupat el model no contempla més enllà d'aquest número de cicles. A més a més, no s'ha pogut comprovar experimentalment si més enllà d'aquests 900 cicles el comportament segueix la mateixa tendència. Per verificar la validesa del model es compara el resultat obtingut del model amb el de l'article.

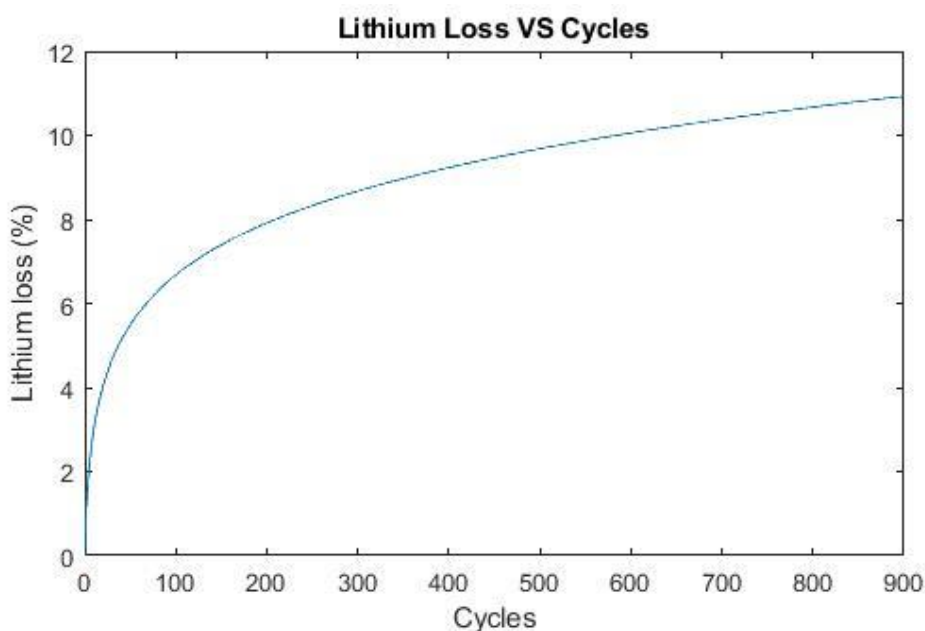


Figura 17: Pèrdua de liti a causa de la formació de SEI en Matlab.

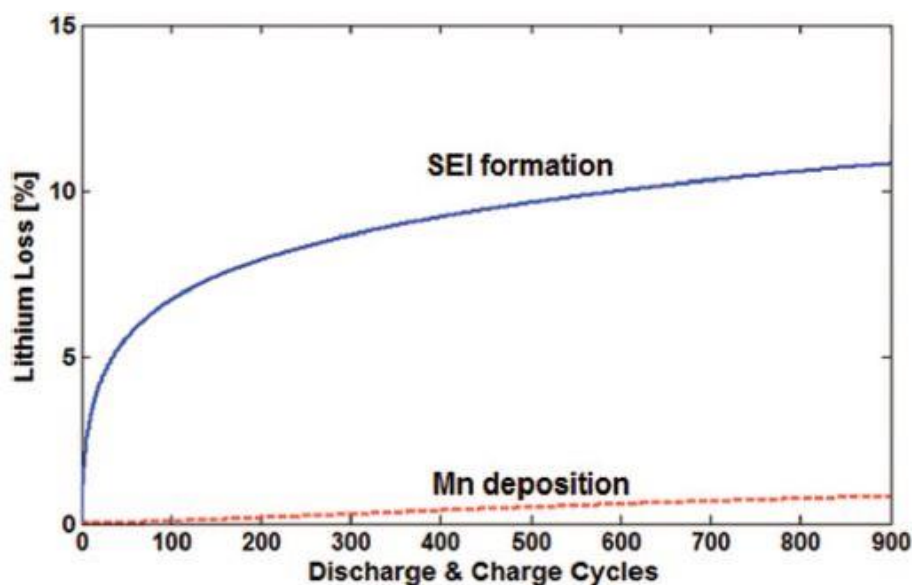


Figura 18: Pèrdua de liti a causa de la formació de SEI. Font (25).

Un cop comprovat que el model representa les equacions de l'article de manera correcta es procedeix a analitzar diferents situacions .

8.1.2. Temperatura constant

Es comença per aquest cas degut a que és el més senzill d'estudiar. Els 900 cicles que s'han fet a la bateria han estat a temperatura constant, per tant, s'estudien quatre temperatures. Es comença per una temperatura de 20°C que correspon a la temperatura mitja de Barcelona. Després s'escull a 40°C i a 60°C, i finalment se selecciona una temperatura de 90°C per poder representar tres punts en les corbes següents.

Un cop simulat el cas d'escalfament constant per totes les temperatures i tots els diàmetres i classificades, s'obté la pèrdua de liti ciclable al cap de 900 cicles.(Veure Taula 18). En la Figura 19, es pot observar la pèrdua de liti en funció de la temperatura per les diferents mides de les partícules.

Δ Temperatura	T_inicial	T_final	Diàmetre part.	LLI
Constant	20 °C	20 °C	6 μ m	47,2%
	20 °C	20 °C	13 μ m	20,2%
	20 °C	20 °C	25 μ m	9,9%
	20 °C	20 °C	35 μ m	6,9%
	20 °C	20 °C	45 μ m	5,4%
	20 °C	20 °C	55 μ m	4,4%
	40 °C	40 °C	6 μ m	49,7%
	40 °C	40 °C	13 μ m	21,2%
	40 °C	40 °C	25 μ m	10,4%

	40 °C	40 °C	35 µm	7,5%
	40 °C	40 °C	45 µm	5,7%
	40 °C	40 °C	55 µm	4,6%
	60 °C	60 °C	6 µm	52,2%
	60 °C	60 °C	13 µm	22,3%
	60 °C	60 °C	25 µm	10,9%
	60 °C	60 °C	35 µm	7,6%
	60 °C	60 °C	45 µm	5,9%
	60 °C	60 °C	55 µm	4,8%
	90 °C	90 °C	6 µm	55,9%
	90 °C	90 °C	13 µm	23,8%
	90 °C	90 °C	25 µm	11,7%
	90 °C	90 °C	35 µm	8,1%
	90 °C	90 °C	45 µm	6,4%
	90 °C	90 °C	55 µm	5,1%

Taula 18: Dades a temperatura constant.

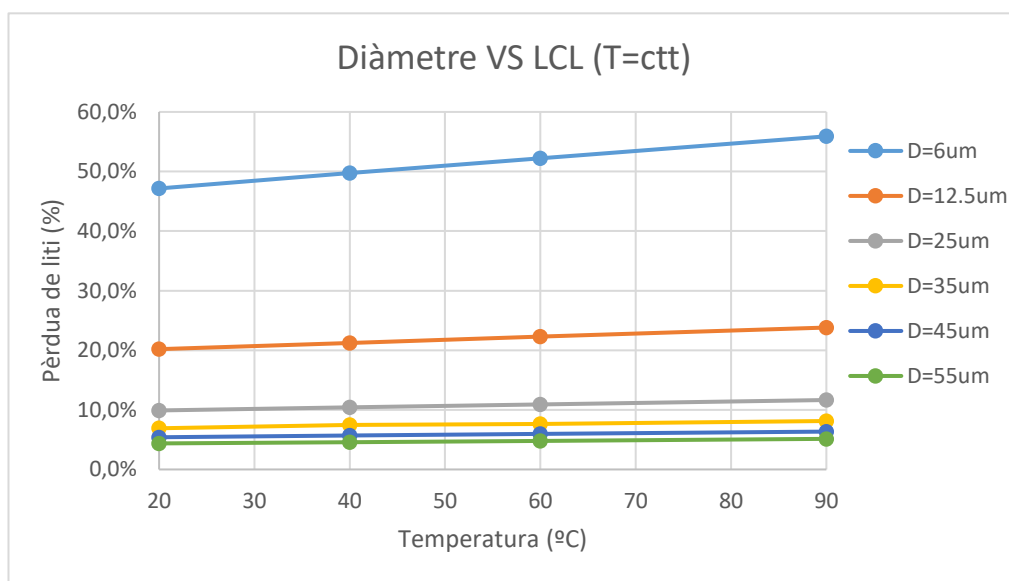


Figura 19: Pèrdua de liti en funció de la temperatura.

Començant l'anàlisi a partir de la Figura 19 amb les partícules més grans (55 µm) es pot observar que la temperatura pràcticament no influeix. Segons la Taula 18, la variació d'envelliment en 900 cicles de 20°C a 90°C és del 0,6% (5,1%-4,4%). Tenint en compte que 90°C és una temperatura extrema per una bateria, es pot considerar que per mides de partícula de l'ànode relativament grans, la temperatura té un paper secundari. En canvi, anant al cas oposat amb una mida de partícula de 6 µm, es veu que la temperatura influeix de manera més notable que en el cas de partícules de diàmetre major. En aquest cas, s'ha obtingut que la diferència d'envelliment va del 47,2% per una

temperatura de 20°C, a un 55,9% si es treballa a 90°C. Una diferència de 8,7 punts en la pèrdua de liti.

L'altra variable a modificar és el diàmetre de la partícula. Per observar la influència del diàmetre, ara es representarà a l'eix horitzontal el radi i s'obtindran diferents corbes en funció de la temperatura de treball de la bateria.

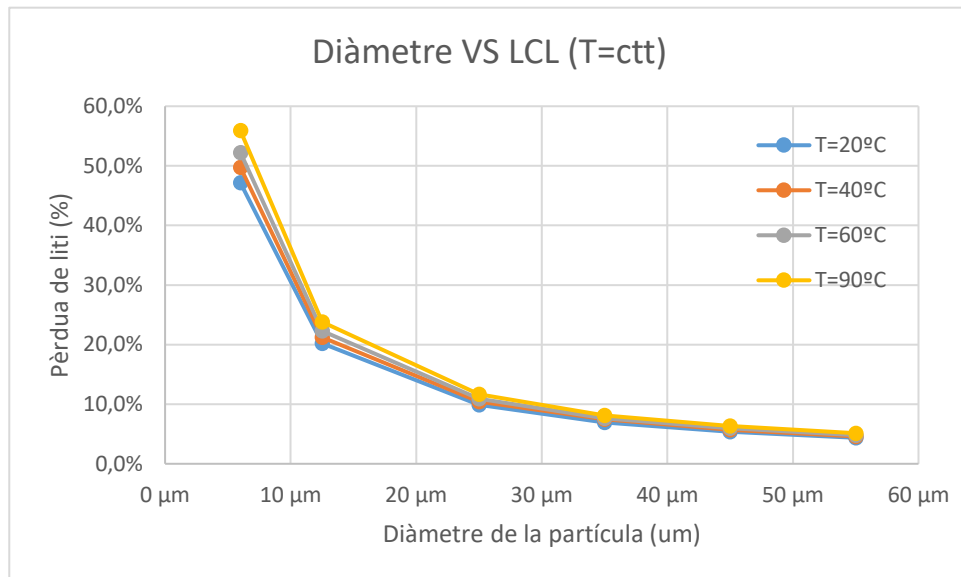


Figura 20: Pèrdua de liti en funció del diàmetre.

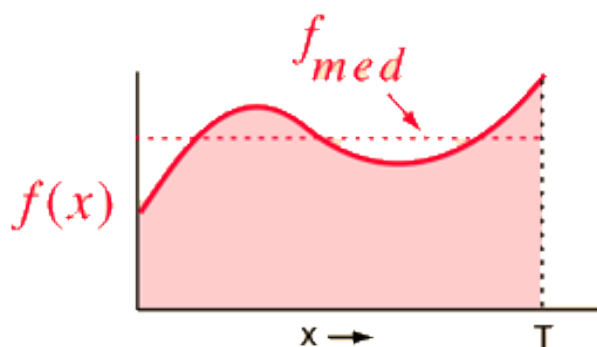
En la Figura 20, les quatre corbes representades corresponent a les quatre temperatures estudiades. Quan més alta és la temperatura, la corba d'envelliment és major. Aquí també es pot observar l'efecte citat anteriorment: si la partícula té un diàmetre reduït la temperatura influeix de manera més notòria en l'envelliment. En canvi, per partícules més grans, la pèrdua de liti varia lleugerament.

El canvi que es pot observar en aquesta gràfica (Figura 20) és que la mida del radi juga un paper molt important en l'envelliment de la bateria. Amb diàmetres de partícules grans (25 µm-55 µm), l'envelliment té un comportament mes o menys lineal. Si es prenen valors de diàmetres petits l'envelliment augmenta exponencialment.

8.1.3. Increment de temperatura lineal

Per aquesta sèrie de dades se suposa que tant la càrrega com la descàrrega comencen a una temperatura de 20°C i a mesura que es carrega o es descarrega s'escalfa de manera lineal. Les temperatures finals es consideren 40°C, 60°C i 90°C pels mateixos motius descrits a l'apartat 8.1.2.

Per aquest cas es representa la temperatura mitja en funció del radi. La temperatura mitja no es calcula com la mitjana del valor inicial i final sinó la mitja de l'expressió matemàtica (Eq. 8.1).

Figura 21: Mitja d'una funció. Font: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/inttyp.html>

$$F_m = \frac{\int_0^T f(x) dx}{T} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

Les dades per l'increment de temperatura lineal són:

Δ Temperatura	T_inicial	T_final	T_mitja	Diàmetre part.	LLI
Linear	20 °C	40 °C	30 °C	6 μm	48,5%
	20 °C	40 °C	30 °C	13 μm	20,7%
	20 °C	40 °C	30 °C	25 μm	10,2%
	20 °C	40 °C	30 °C	35 μm	7,1%
	20 °C	40 °C	30 °C	45 μm	5,5%
	20 °C	40 °C	30 °C	55 μm	4,4%
	20 °C	60 °C	40 °C	6 μm	49,8%
	20 °C	60 °C	40 °C	13 μm	21,3%
	20 °C	60 °C	40 °C	25 μm	10,4%
	20 °C	60 °C	40 °C	35 μm	7,3%
	20 °C	60 °C	40 °C	45 μm	5,7%
	20 °C	60 °C	40 °C	55 μm	4,6%
	20 °C	90 °C	55 °C	6 μm	51,8%
	20 °C	90 °C	55 °C	13 μm	22,1%
	20 °C	90 °C	55 °C	25 μm	10,8%
	20 °C	90 °C	55 °C	35 μm	7,5%
	20 °C	90 °C	55 °C	45 μm	5,9%
	20 °C	90 °C	55 °C	55 μm	4,8%

Taula 19: Dades amb increment de temperatura lineal.

El tractament de dades que es fa és el mateix descrit a l'apartat 8.1.2.

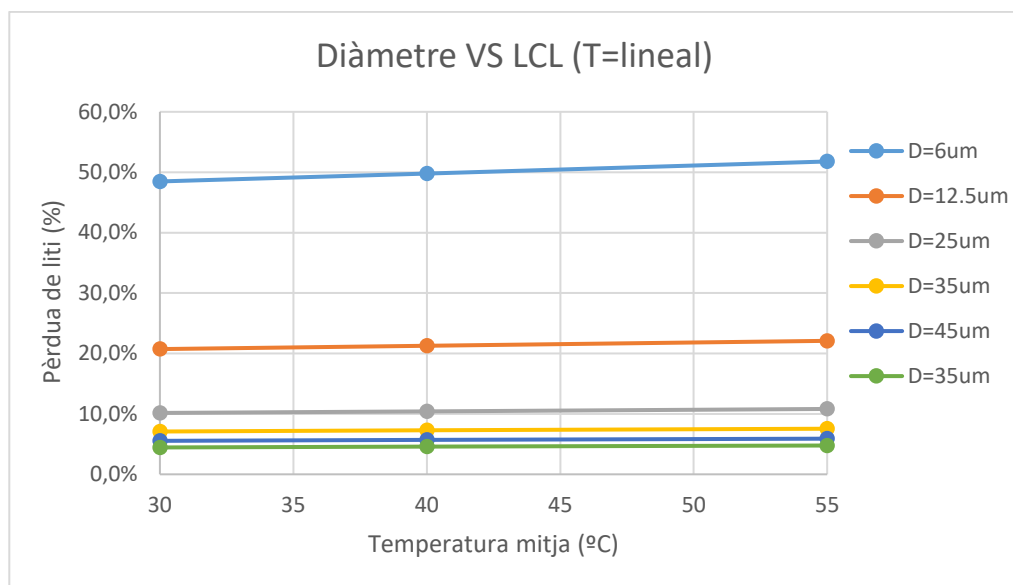


Figura 22: Pèrdua de liti en funció de la temperatura.

En el cas del radi (Figura 23) s'observa el mateix efecte que quan la temperatura era constant, per partícules petites la dependència de la temperatura es fa més notable que per partícules grans.

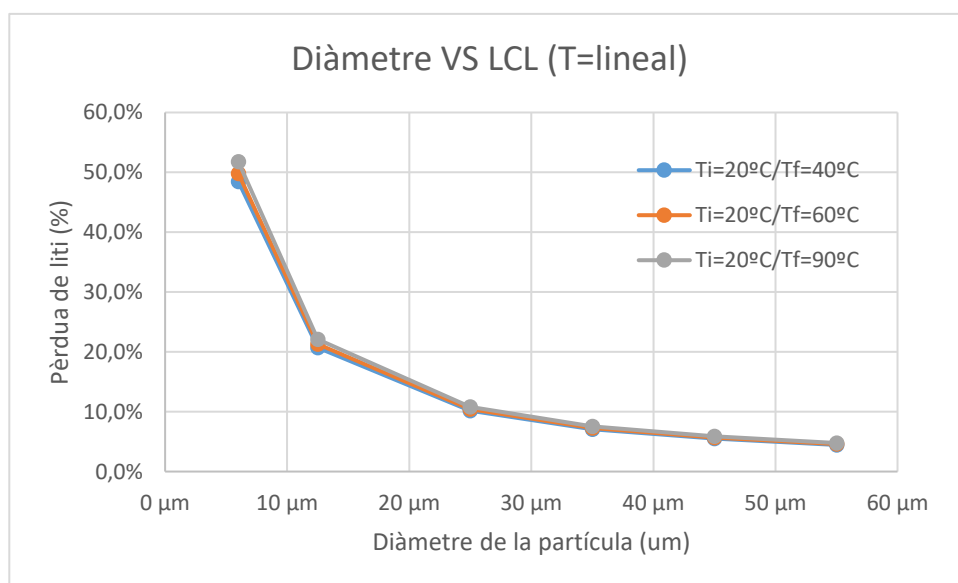


Figura 23: Pèrdua de liti en funció del diàmetre.

A diferència dels resultats a temperatura constant (Apartat 8.1.2), aquestes tres series de dades estan gairebé superposades. Això és degut a que les temperatures mitges són força properes (30°C, 40°C, 50°C).

8.1.4. Increment de temperatura exponencial i en forma d'arrel

El tractament de dades es fa amb els mateixos criteris que els dos apartats anteriors. També es té en compte la mitjana de la funció i no de la temperatura inicial i final. Les dades que s'han obtingut amb aquests models de temperatura es comporten de la mateixa manera que els dels apartats 8.1.2 i 8.1.3. S'adjunten les taules i les gràfiques per poder-ho comprovar.

Δ Temperatura	T_inicial	T_final	T_mitja	Diàmetre part.	LLI
Exponencial	20 °C	40 °C	28,85 °C	6 μ m	48,3%
	20 °C	40 °C	28,85 °C	13 μ m	20,7%
	20 °C	40 °C	28,85 °C	25 μ m	10,1%
	20 °C	40 °C	28,85 °C	35 μ m	7,1%
	20 °C	40 °C	28,85 °C	45 μ m	5,5%
	20 °C	40 °C	28,85 °C	55 μ m	4,5%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	6 μ m	49,4%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	13 μ m	21,1%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	25 μ m	10,3%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	35 μ m	7,2%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	45 μ m	5,6%
	20 °C	60 °C	36,41 °C	55 μ m	4,6%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	6 μ m	50,8%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	13 μ m	21,7%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	25 μ m	10,6%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	35 μ m	7,4%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	45 μ m	5,8%
	20 °C	90 °C	46,54 °C	55 μ m	4,7%

Taula 20: Dades amb increment de temperatura exponencial.

Δ Temperatura	T_inicial	T_final	T_mitja	Diàmetre part.	LLI
Arrel	20 °C	40 °C	30 °C	6 μ m	48,7%
	20 °C	40 °C	30 °C	13 μ m	20,8%
	20 °C	40 °C	30 °C	25 μ m	10,2%
	20 °C	40 °C	30 °C	35 μ m	7,1%
	20 °C	40 °C	30 °C	45 μ m	5,6%
	20 °C	40 °C	30 °C	55 μ m	4,5%
	20 °C	60 °C	40 °C	6 μ m	50,7%
	20 °C	60 °C	40 °C	13 μ m	21,7%
	20 °C	60 °C	40 °C	25 μ m	10,6%
	20 °C	60 °C	40 °C	35 μ m	7,4%
	20 °C	60 °C	40 °C	45 μ m	5,8%
	20 °C	60 °C	40 °C	55 μ m	4,7%

	20 °C	90 °C	55 °C	6 µm	53,7%
	20 °C	90 °C	55 °C	13 µm	22,9%
	20 °C	90 °C	55 °C	25 µm	11,2%
	20 °C	90 °C	55 °C	35 µm	7,8%
	20 °C	90 °C	55 °C	45 µm	6,1%
	20 °C	90 °C	55 °C	55 µm	4,9%

Taula 21: Dades amb increment de temperatura en forma d'arrel.

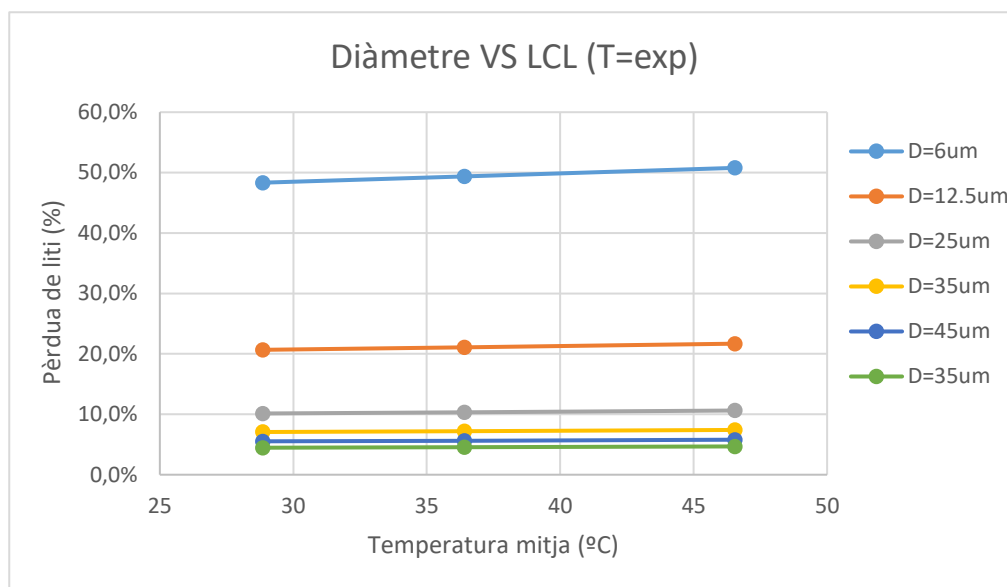


Figura 24: Pèrdua de liti en funció del radi.

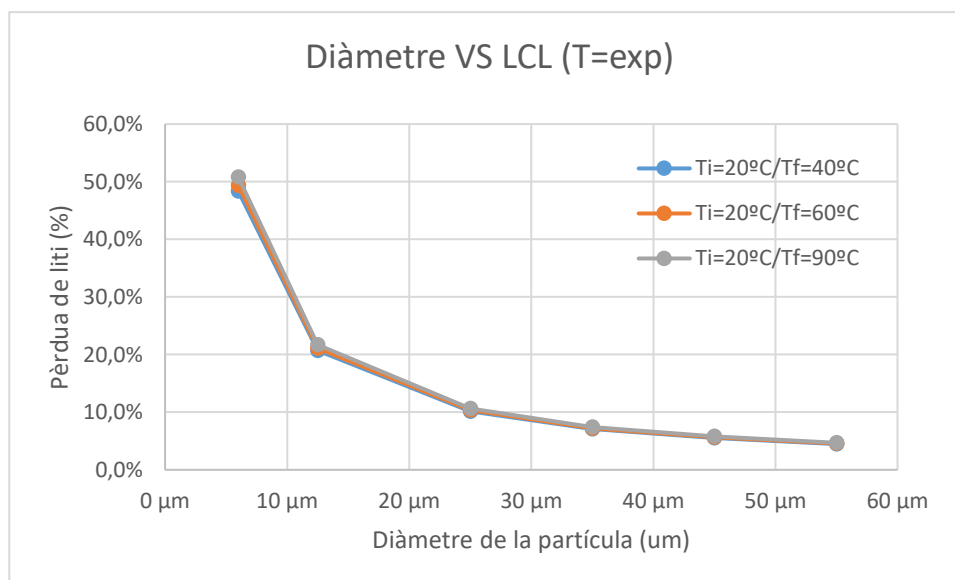


Figura 25: Pèrdua de liti en funció de la temperatura.

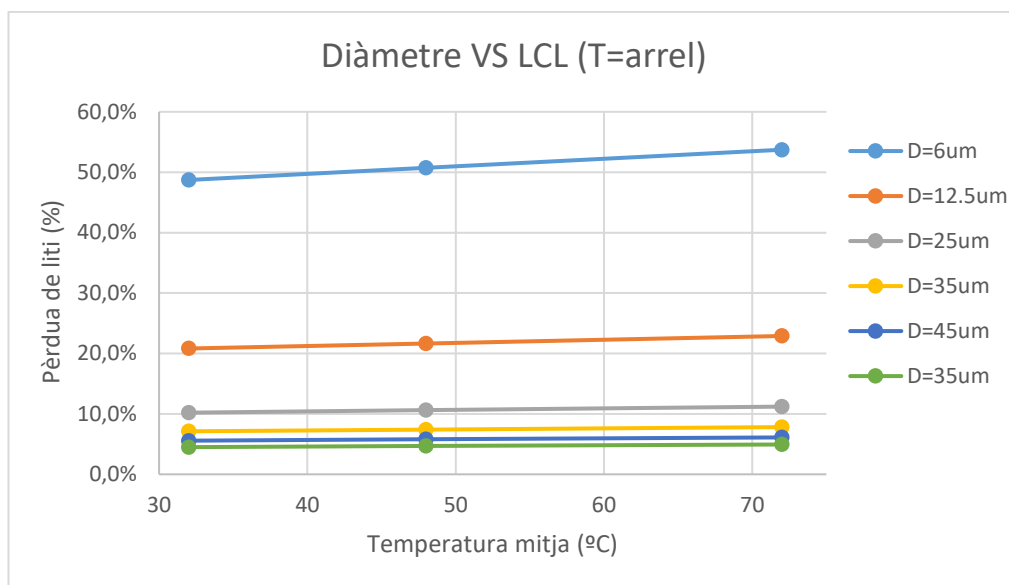


Figura 26: Pèrdua de liti en funció del radi.

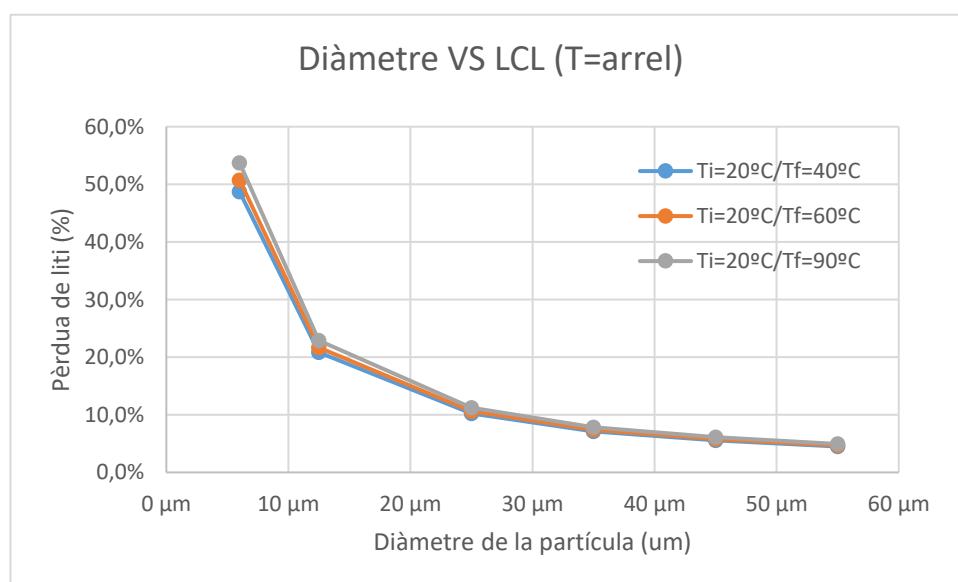


Figura 27: Pèrdua de liti en funció de la temperatura.

Per concloure aquest anàlisi de dades, cal dir que les gràfiques que estan gairebé superposades és degut a que les temperatures mitges estan més properes que les temperatures constants. També cal remarcar que la tendència és exactament igual en qualsevol corba d'escalfament de la bateria.

8.1.5. Anàlisi amb diferents corbes d'escalfament

Per finalitzar l'anàlisi de dades, es vol demostrar la dependència o la independència entre la corba d'escalfament i la pèrdua de liti. Aquest estudi s'ha realitzat recopilant totes les dades de les partícules de 25 µm amb les diferents temperatures inicials i les quatre corbes d'escalfament (Taula 22).

ΔTemperatura	T_inicial	T_final	T_mitja	Diàmetre part.	LLI
Constant	20 °C	20 °C	20 °C	25 µm	9,9%
	40 °C	40 °C	40 °C	25 µm	10,4%
	60 °C	60 °C	60 °C	25 µm	10,9%
	90 °C	90 °C	90 °C	25 µm	11,7%
Lineal	20 °C	40 °C	30 °C	25 µm	10,2%
	20 °C	60 °C	40 °C	25 µm	10,4%
	20 °C	90 °C	55 °C	25 µm	10,8%
Exponencial	20 °C	40 °C	29 °C	25 µm	10,1%
	20 °C	60 °C	36 °C	25 µm	10,3%
	20 °C	90 °C	47 °C	25 µm	10,6%
Arrel	20 °C	40 °C	32 °C	25 µm	10,2%
	20 °C	60 °C	48 °C	25 µm	10,6%
	20 °C	90 °C	72 °C	25 µm	11,2%

Taula 22: Recopilació de les dades de les partícules 25 µm.

Per veure la dependència entre la temperatura mitjana i l'envelliment es representen en una gràfica i s'avalua la tendència d'aquestes dades.

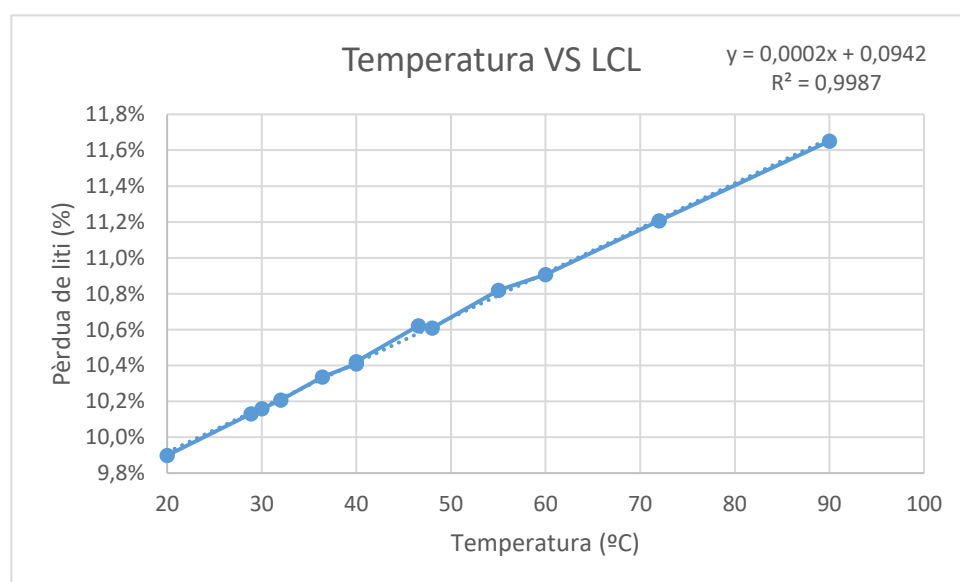


Figura 28: Pèrdua de liti en funció del radi.

Un cop representat es pot afirmar que la pèrdua de liti per un radi fixat no depèn de la corba d'escalfament, sinó de la temperatura mitja calculada amb l'equació (Eq. 8.1). Es pot comprovar que el coeficient de determinació de la Figura 28 és molt proper a la unitat. S'atribueix que aquest valor no sigui 1 degut a que les distribucions de partícules són aleatòries i el radi no és exactament l'indicat. Si en comptes de generar les partícules de l'ànode a partir d'una distribució gaussiana, es fixés que totes les tinguessin el mateix diàmetre, segurament R^2 seria 1.

8.1.6. Representació 3D del model

El sistema que s'ha analitzat es pot representar en un espai tridimensional. Les dues variables que s'han modificat (temperatura i diàmetre de la partícula) ocupen els dos eixos de la base i l'envelliment està representat a l'eix vertical. La gràfica en 3D és la unió de les gràfiques Envelliment *versus* Temperatura i Envelliment VS Radi. En aquest apartat només es mostra la gràfica en 3D per un escalfament constant, però modificant la funció Temp.m es podria adaptar per a qualsevol altre corba descrita a l'apartat 7.4.

Per fer aquesta simulació s'escullen els rangs mínims i màxims que s'han escollit en les simulacions:

Concepte	Mínim	Màxim
Temperatura	20 °C	90 °C
Diàmetre	4 µm	60 µm
Cicles	50*	900

Taula 23: Condicions de la simulació 3D.

*La simulació amb 50 cicles es fa per observar com varia l'alçada de la gràfica en funció del nombre de cicles totals.

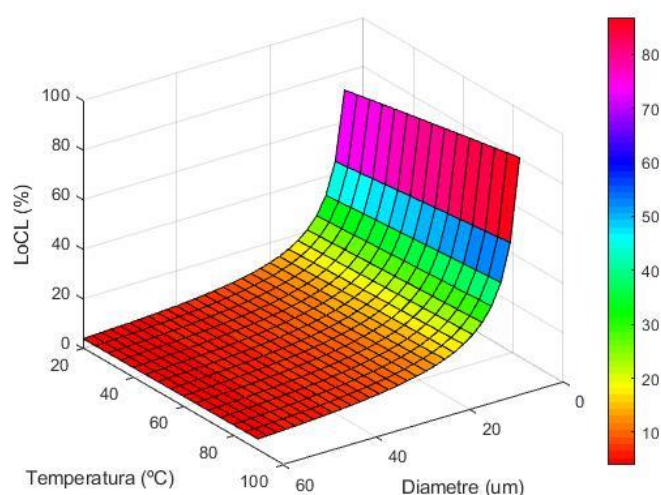


Figura 29: Representació tridimensional de l'envelliment en funció de la temperatura i el diàmetre.

Per obtenir la gràfica de la Figura 29 s'ha d'executar l'arxiu XARXA3D.m. El fitxer permet modificar les dades de temperatura i diàmetre màxim i mínim així com els seus increments a més a més del nombre de cicles. A partir d'aquests valors el programa generarà una quadrícula de punts acord amb les condicions imposades.

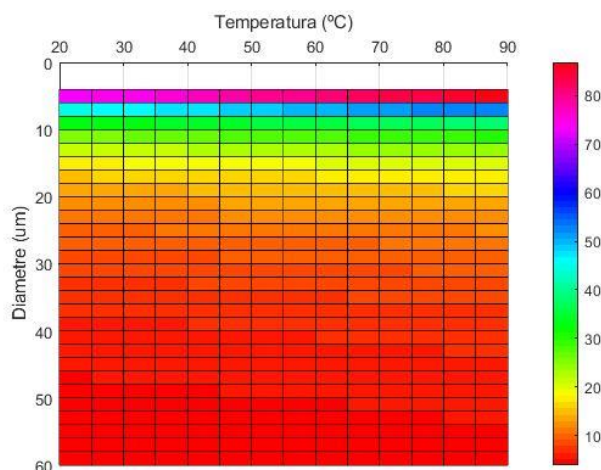


Figura 30: Quadrícula amb les condicions imposades.

Cada vèrtex de cada quadrat correspon a un diàmetre i una temperatura. Per tant cada vèrtex correspon a unes condicions concretes per la qual es calcularà l'envelliment. Cada punt s'executa amb la funció SEI_temp_Mn.m i retorna un valor que correspon a l'envelliment. Després es representa en l'eix vertical per tenir una millor perspectiva global (Figura 29).

Un cop arribat a aquest punt, si s'orienta adequadament la gràfica es poden extreure les gràfiques obtingudes en els apartats anteriors:

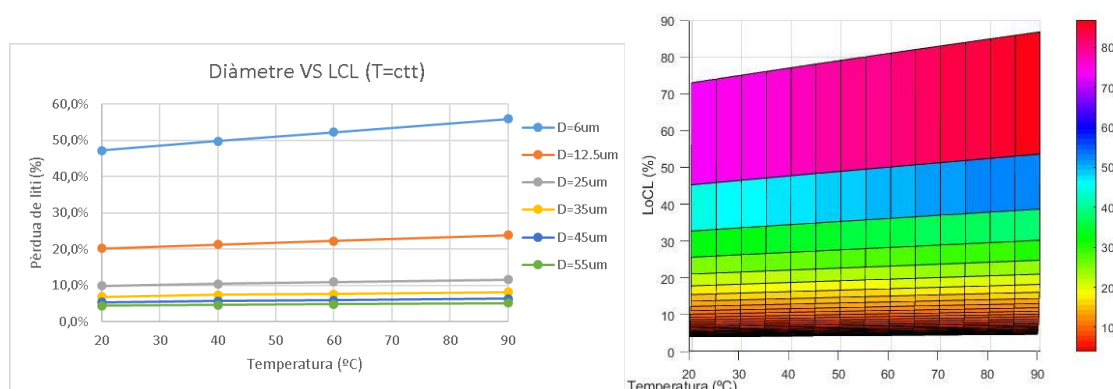


Figura 31: Comparació gràfiques Temperatura VS Pèrdua de liti en funció del diàmetre.

Si es comparen les dues imatges es pot observar que independentment del mètode, a mesura que disminueix el radi la temperatura juga un paper més important en l'envelliment. Si enlloc de mirar la

temperatura es té en compte el diàmetre, no es pot diferenciar la corba degut a la gran quantitat de línies de la corba 3D, però es veu clarament que la tendència dels punts d'ambdues gràfiques és la mateixa.

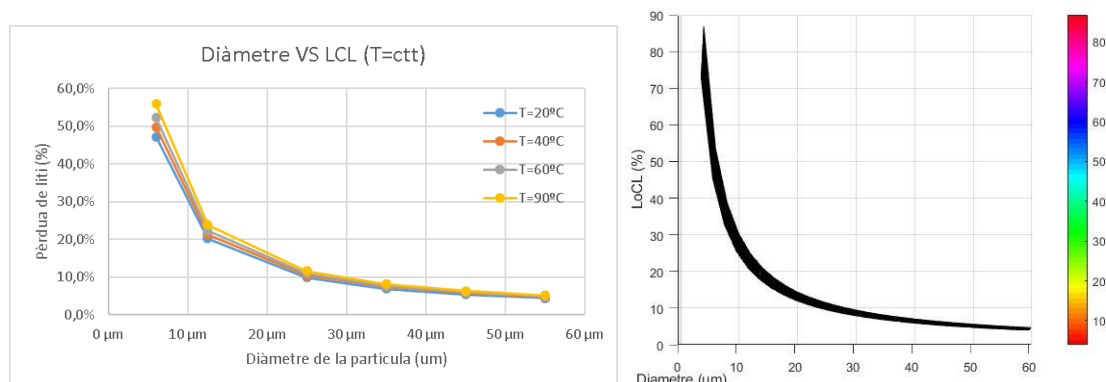


Figura 32: Comparació gràfiques Diàmetre VS Pèrdua de liti.

Comentari: la gràfica generada amb Matlab té un envelliment major perquè la partícula amb el radi mínim és de 4 μm mentre que la partícula amb el radi mínim de l'Excel és de 6 μm.

A efectes de comprovar que la pèrdua de liti varia en funció del nombre de cicles, en la Figura 33 es pot observar que la pèrdua de liti en 50 cicles (superfície inferior) és molt menor que el que es produeix en 900 cicles.

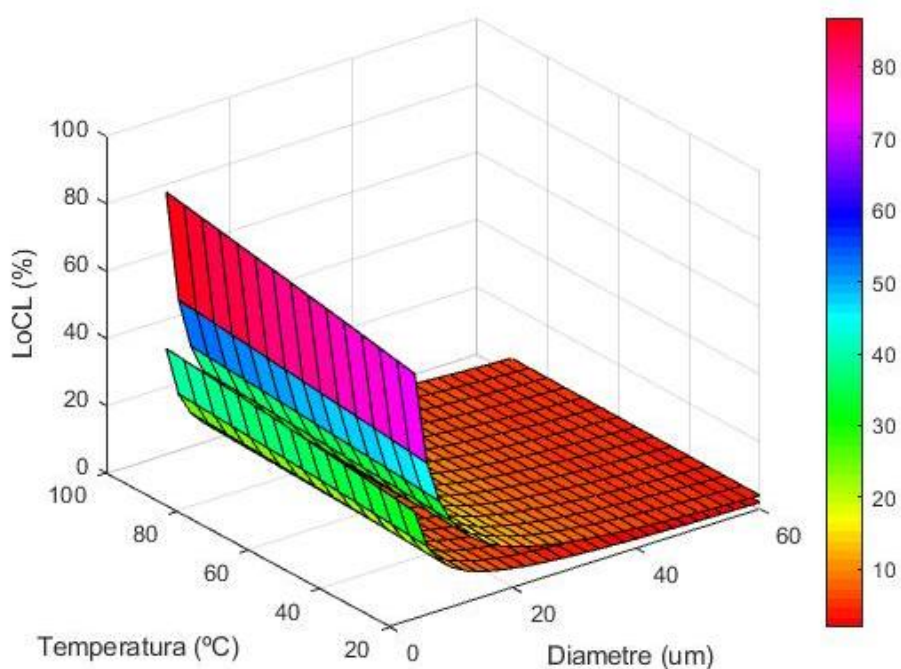


Figura 33: Representació de la pèrdua de liti en 50 i 900 cicles.

8.2. Obtenció de l'equació general

A partir de les equacions d'ajust dels punts experimentals es pot desenvolupar una expressió matemàtica que englobi els resultats obtinguts a partir de les simulacions. Aquesta fórmula tindrà com a variables independents la temperatura i el diàmetre de les partícules. Les dues equacions que s'han utilitzat per generar l'equació general són les següents:

$$LLI_{900} = 310,4 \cdot D^{-1.068} \quad (\%) \quad (\text{Eq. 8.2})$$

On LLI representa la pèrdua de liti al cap de 900 cicles i D representa el diàmetre de la partícula en micròmetres.

Com que l'envelliment a causa de la temperatura és un factor que depèn linealment es calcula la variació de pendent de l'envelliment a partir de les rectes de la Figura 23 i representades a la Figura 34.

$$\Delta Pendent = 0,86 \cdot D^{-1.098} \quad (2K^{-1}) \quad (\text{Eq. 8.3})$$

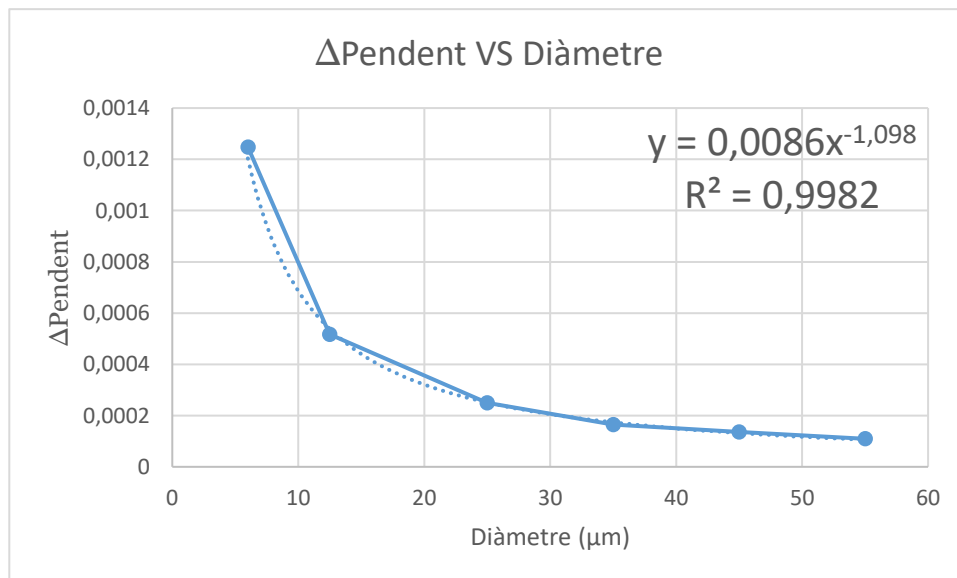


Figura 34: Gràfica ΔPendent VS Diàmetre.

Un cop determinades les dues equacions si s'ajunten en una, s'obtindrà l'equació general de la pèrdua de liti en funció de la temperatura i del diàmetre de les partícules.

$$LLI_{900} = 310,4 \cdot D^{-1.068} + (0,86 \cdot D^{-1.098}) \cdot T \quad (\%) \quad (\text{Eq. 8.4})$$

On LLI representa la pèrdua de liti en tant per cent (%) al cap de 900 cicles, D representa el diàmetre de la partícula en micròmetres i T representa la temperatura en graus centígrads.

L'equació (Eq. 8.4) només és vàlida per fer simulacions de bateries de les mateixes característiques tècniques. Si els paràmetres de la bateria que s'ha d'estudiar són iguals als de l'índex, es podrà utilitzar l'equació general enlloc d'haver d'executar la simulació.

Les avantatges de disposar d'una equació algebraica és que es pot obtenir un resultat sense necessitat d'un ordinador ni haver d'esperar el temps de processament del programa. Per una altra part aquesta equació permet calcular les derivades parcials respecte les seves variables i així estudiar millor el comportament quan una d'elles varia. Per exemple es poden calcular corbes de nivell o buscar un mínim sense necessitat d'anar provant valors en el model de Matlab.

Si es representen en una mateixa gràfica (Figura 35) la corba obtinguda a través del model matemàtic i la obtinguda a través de l'equació s'observa que pràcticament coincideixen.

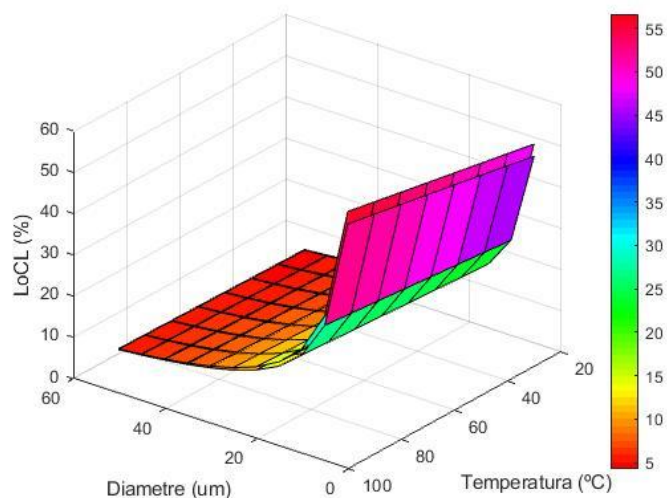


Figura 35: Superposició del model de Matlab i l'equació.

Per últim, la equació ha sigut calculada amb una corba de temperatura sempre constant, però com s'ha demostrat a l'apartat 8.1.5, si s'introdueix la temperatura mitja d'operació s'obtindrà un resultat vàlid independentment de la corba d'escalfament.

9. Anàlisi de l'impacte ambiental

9.1. Importància de l'envelliment en l'impacte ambiental

Any rere any creixen les ventes de vehicles elèctrics (Figura 36) degut a l'impacte ambiental que generen els vehicles de benzina o dièsel. És evident que un cotxe elèctric no emet diòxid de carboni mentre circula, però el fet que les bateries envelleixin fa que passat un temps s'hagin de substituir. Aquest canvi de bateries provoca un doble efecte mediambiental, es genera un residu contaminant i es necessita més liti per fabricar noves bateries.

Tots els avenços en la reducció de l'envelliment de les bateries faran que hi hagi un millor aprofitament de les matèries primeres, com ara el liti, i per tant, el preu de producció continuï baixant. Cosa que provocarà més facilitats per aplicar polítiques de canvi o renovació del parc automobilístic. L'èxit d'aquestes polítiques redundarà en una disminució del CO₂ i la resta de contaminants.

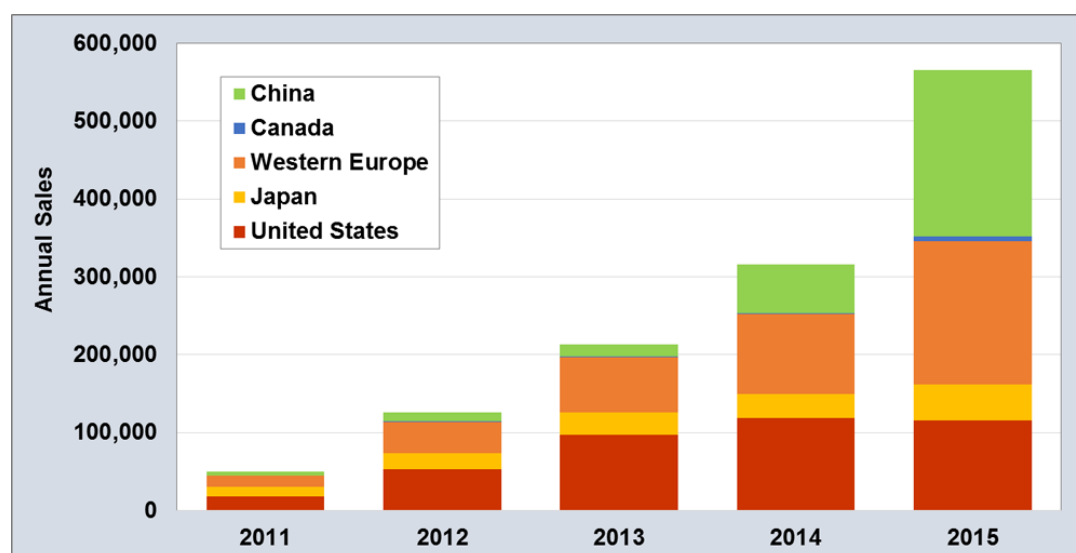


Figura 36: Creixement de les ventes de cotxes elèctrics. Font: <https://www.energy.gov/eere/vehicles/fact-918-march-28-2016-global-plug-light-vehicle-sales-increased-about-80-2015>

9.2. Impacte ambiental per la realització d'aquest treball

Poder realitzar íntegrament aquest treball des de casa ha estat possible al fet que des de la universitat ofereixin llicències per poder instal·lar el software necessari a l'ordinador personal i no requerir cap lloc de treball ni hardware específic. Per tenir una idea del cost (o més aviat, estalvi) econòmic i mediambiental que ha suposat realitzar aquest treball des de casa es presenta l'estudi de recursos que

hagués costat desplaçar-se cada dia a la universitat. Per fer una aproximació de les hores destinades al treball se suposen les següents dades:

Mesos treballats	6
Dies/mes	20
Viatges/dia	2
Hores/dia	5
Hores totals	600

Taula 24:Hores invertides

Per arribar fins a l'EEBE hi ha dues alternatives: en transport públic i en vehicle privat. Desplaçar-se en transport públic és la opció més econòmica i ecològica però contra, la més lenta. Suposa trigar el triple de temps que fer-ho amb cotxe. A més a més per cobrir la distancia entre casa i la EEBE s'incrementaria en un 60% més de temps en fer-lo en transport públic. Agafant el preu de la T-10 el preu per trajecte és un euro. S'escull aquest títol de transport degut a que ha sigut l'utilitzat l'últim quadrimestre.

Transport públic	
Preu viatge T10	1 €
Temps trajecte (h)	1,5
Temps invertit (h)	270
Cost (€)	270 €

Taula 25:Temps i cost en transport public.

Haver-se desplaçat amb el vehicle personal hagués disminuïx el temps de trajectes però té una petjada ecològica important a més a més que la despesa econòmica també hagués sigut elevada.

Cotxe	
km/trajecte	30
Temps trajecte (h)	0,5
Consum cotxe(l/100km)	6,5
Consum trajecte (litres)	1,95
Preu mitjà benzina (€/l)	1,30 €
Preu benzina trajecte	2,54 €
Temps invertit (h)	120
Cost (€)	608 €
km recorreguts	7200
CO ₂ (g/km)	138
Nox (g/km)	0,247
CO (g/km)	0,623
HC (g/km)	0,041
CO ₂ (kg)	993,6
Nox (kg)	1,78
CO (kg)	4,49
HC (kg)	0,30

Taula 26:Cost i emissions en cotxe.

Haver realitzar el TFG des de casa ha evitat emetre a l'atmosfera 993kg de diòxid de carboni. Si enlloc de calcular l'impacte mediambiental en quilograms es fa en volum de CO₂ es pot veure la dimensió de les emissions.

$$993,6 \text{ kg CO}_2 \frac{\text{kmol } 1000 \text{ mol } 22,4 \text{ l } 1 \text{ m}^3}{44 \text{ kg } \text{ kmol } 1 \text{ mol } 1000 \text{ l}} = 506 \text{ m}^3 \quad (\text{Eq. 9.1})$$

Hi ha una despesa inevitable treballant des de casa o des de la universitat, el cost energètic de l'ordinador. Suposant que l'ordinador ha estat encès les mateixes hores que se li han dedicat al treball el cost final és:

Hores totals	600
Consum ordinador (kW/h)	0,4
Consum (kW total)	240
Preu llum (€/kWh)	0,2 €
COST total	48 €

Taula 27: Cost energètic de l'ordinador.

Per finalitzar es fa un breu resum de des emissions i els costos que s'han evitat realitzant el treball des de casa.

	Desplaçaments			Treball		
Concepte	Tren	Cotxe	Des de casa	Ordinador	TOTAL	ESTALVIAT
Emissions CO ₂	0 kg*	993 kg	0 kg	---	0 kg	993 kg
Temps invertit	360 h	120 h	0 h	600 h	600 h	360 h
Cost	360 €	608 €	0 €	48 €	48 €	608 €

Taula 28: Balanç d'emissions i costos emesos i estalviats.

* Se suposa que viatjar en transport públic no genera emissions.

Per calcular el temps dedicat a la realització del TFG s'agafen les dades que s'ha estat treballant a l'ordinador i les que s'han invertit en desplaçament. Per calcular l'estalvi s'agafa la condició més desfavorable (caselles vermelles) i se li resta les d'haver treballat des de casa (caselles verdes).

Conclusions

1. El nombre del cicles al que ha estat exposada una bateria és el factor principal d'envelliment. Seguidament dels cicles els dos paràmetres que tenen major influència sobre el creixement de la SEI són el diàmetre de les partícules de l'ànode i la temperatura a la qual treballa la bateria.
2. Quan en una simulació es fixen totes les variables i es modifica només la corba d'escalfament, l'envelliment és proporcional a l'àrea sota la corba. Dit d'una altra manera, l'envelliment s'agreuja quan major sigui la temperatura mitja d'operació.
3. Per tenir en compte l'envelliment en funció de la temperatura s'ha vist que linealitza amb la mitja de la funció de la temperatura (Eq. 8.1) i no amb la temperatura mitja inicial i final.
4. Quan major és el radi de les partícules de l'ànode menor és l'envelliment i viceversa.
5. L'envelliment de les partícules amb un diàmetre major es veuen poc afectades pels canvis de temperatura. En conseqüència, les partícules petites són molt més sensibles a la temperatura quan ens referim a termes d'envelliment.
6. En les gràfiques presentades en el capítol d'anàlisi de resultats, els coeficients de determinació (R^2) són propers a la unitat, però en cap cas són exactament 1. Això s'atribueix a que les partícules de l'ànode han estat generades de manera aleatòria mitjançant una distribució gaussiana i, per tant, el radi mitjà definit difereix lleugerament de la simulació.

Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

En aquest capítol s'engloben tots els costos que ha suposat fer aquest treball. Els costos que s'incorporen van des de la ma d'obra fins als costos del software utilitzat.

Matlab & Simulink: 83,49€ (69€ sense IVA)

Font: https://es.mathworks.com/academia/student_version.html

Microsoft Office: 7€/mes → 42€ (duració del treball = 6 mesos)

Font: https://www.microsoft.com/es-es/p/office-365-personal/CFQ7TTC0K5BF/007Q?source=googleshopping&OCID=AID737191_SEM_6UdZTWI9&gclid=Cj0KCQiA6ozhBRC8ARIsAlh_VC1mKND064RMy_Adk72pd7Bf_J7nl8ed9bUEuq7_eBiak15U3FXPLdwaArrZEALw_wcB&activetab=pivot:overviewtab

Ordinador: 750€ (Amortització en 4 anys) (Temps del treball = 6 mesos). Cost= 93,75€

Cost tarifa elèctrica: 48€ (Apartat 9.2)

Costos de ma d'obra del projectista: 25€/h (600h) → 15000€

Costos de ma d'obra del supervisor: 40€/h (50h) → 2000€

Bibliografia

1. Ohno, M. Estimation of the Entropy of Li/LiCoO₂ Half- Cell as a Function of State-of-Charge Parthasarathy. A: *Physical Review B*. 2005, Vol. 72, núm. 10, p. 1-13.
2. Gopalakrishnan, R. et al. How to model a battery ,. A: . 2015, núm. September.
3. Fonseca, J.H. Litio Una Alternativa Para??? A: *Journal Boliviano de Ciencias*. 2011, Vol. 8, p. 41-48.
4. Pavlov, D. A theory of the grid / positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead / acid batteries. A: . 1995,
5. Sycomoreen. Electro-química de los acumuladores con Litio Ionico. A: [en línia]. 2012, p. 0-1. Disponible a: http://sycomoreen.free.fr/docs_multimedia/electrochimie_accus/Redox_Lithiumion_esp.pdf.
6. Groot, J. State-of-Health Estimation of Li-ion Batteries : Ageing Models. A: . 2014,
7. Canals Casals, L., Amante García, B. i Castellà Dagà, S. The electric vehicle battery ageing and how it is perceived by its driver | El envejecimiento de las baterías de un vehículo eléctrico y cómo lo percibe el conductor. A: *Dyna (Spain)*. 2016, Vol. 91, núm. 2, p. 188-195. ISSN 19891490 00127361. DOI 10.6036/7599.
8. Bajagain, S. Mathematical Modeling and Capacity Fading Study in Porous Current Collector Based Lithium Ion Battery Recommended Citation. A: [en línia]. 2017, p. 1-98. Disponible a: <https://openprairie.sdstate.edu/etd>.
9. Tröltzsch, U., Kanoun, O. i Tränkler, H.R. Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy. A: *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 51, núm. 8-9, p. 1664-1672. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2005.02.148.
10. Peled, E. et al. The Effect of Binders on the Performance and Degradation of the Lithium / Sulfur Battery Assembled in the Discharged State. A: . 2017, Vol. 164, núm. 1, p. 5001-5007. DOI 10.1149/2.0161701jes.
11. Michael, B., Lasek, Z. i Strategies, T. Business & Technology Surveillance The Increasing Role of Lithium-ion Batteries in Today ' s Industry and the Importance of Battery Recycling Business & Technology Surveillance The Increasing Role of Lithium-ion Batteries in Today ' s Industry and the Imp. A: . 2018, núm. September.
12. Ning, G., White, R.E. i Popov, B.N. A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries. A: *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 51, núm. 10, p. 2012-2022. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2005.06.033.
13. Pinson, M.B. i Bazant, M.Z. 2012-Bazant-Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries.pdf. A: . p. 1-29.
14. Sun, Y., Liu, N. i Cui, Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable

batteries. A: *Nature Publishing Group* [en línia]. Macmillan Publishers Limited, 2016, núm. June, p. 1-12. DOI 10.1038/nenergy.2016.71. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2016.71>.

15. Wu, H. et al. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. A: *Nature Nanotechnology* [en línia]. Nature Publishing Group, 2012, Vol. 7, núm. 5, p. 310-315. ISSN 17483395. DOI 10.1038/nnano.2012.35. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.35>.

16. Wachtler, M. i Wasserstoff-forschung, Z.S.-. Li-Ion Batteries. A: . 2016, núm. November.

17. Ovejas, V.J. DETERMINATION OF THE STATE OF HEALTH OF LI-ION BATTERIES : THE IRREVERSIBLE ENTROPY PRODUCTION APPROACH. A: . 2017,

18. Mathew, M. et al. Development of an Electro-Thermal Model for Electric Vehicles Using a Design of Experiments Approach. A: *Batteries* [en línia]. 2018, Vol. 4, núm. 2, p. 29. ISSN 2313-0105. DOI 10.3390/batteries4020029. Disponible a: <http://www.mdpi.com/2313-0105/4/2/29>.

19. Ruffo, R. et al. Cui-2009-Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes.pdf. A: . 2009, p. 11390-11398.

20. Wood, D.L. et al. The State of Understanding of the Lithium-Ion-Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase (SEI) and Its Relationship to Formation Cycling The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relat. A: *Carbon* [en línia]. The Authors, 2016, Vol. 105, núm. April, p. 52-76. ISSN 0008-6223. DOI 10.1016/j.carbon.2016.04.008. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>.

21. Arora, P. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. A: *Journal of The Electrochemical Society* [en línia]. 1998, Vol. 145, núm. 10, p. 3647. ISSN 00134651. DOI 10.1149/1.1838857. Disponible a: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1838857>.

22. Karthikeyan, D.K., Sikha, G. i White, R.E. Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes. A: *Journal of Power Sources*. 2008, Vol. 185, núm. 2, p. 1398-1407. ISSN 03787753. DOI 10.1016/j.jpowsour.2008.07.077.

23. Zhang, C. et al. A generalized SOC-OCV model for lithium-ion batteries and the SOC estimation for LNMCO battery. A: *Energies*. 2016, Vol. 9, núm. 11. ISSN 19961073. DOI 10.3390/en9110900.

24. Fargas, A. Treball final de grau. Estudi 2D d'una bateria d'Hidru Metàlic. 2018.

25. Lin, X. et al. A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries. A: *Journal of the Electrochemical Society* [en línia]. 2013, Vol. 160, núm. 10, p. A1701-A1710. ISSN 0013-4651. DOI 10.1149/2.040310jes. Disponible a: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.040310jes>.

Annex A

A1. Codi de MATLAB

Tota la part de codi dels programes utilitzats en aquest treball i explicats a l'apartat 7, s'adjunten a continuació. Per executar-los és necessari copiar aquest codi i enganxar-lo en un fitxer de Matlab amb el mateixos noms que els títols corresponents.

RUN_TFG.m

```
%Fitxer per executar els programes
clear all; clc;
%Carrega les característiques
Caracteristiques;
%Distribueix les partícules de l'ànode
particlelist=particules(gruix,altura,desv,mitj,percentarea);
title("Distribució de partícules");
xlabel("Pos X (um)");
ylabel("Pos Y (um)");

%Es passa el radi de micres a metres
i=1;
while(i<=length(particlelist))
    Radi_v(i)=(particlelist(i).radi)*1E-6; %(de micres a
metres)
    i=i+1;
end
%hold off;

%Es genera el vector de temperatures
[Temp_vector] = Temp(Temp_inic,Temp_final,func);

LOL_m=[];%Lost of lithium matrix (all particles)
part=1;
%Es calcula la perdua de liti per cada partícula
while (part<=length(particlelist))
    [LOL_v] = SEI_temp_Mn(900,Radi_v(part),Temp_vector);
    LOL_m=[LOL_m;LOL_v];
    part=part+1
end

[filas,columnas]=size(LOL_m);
%Perdua de liti total
```

```
LOL_TOTAL=[];  
acumulado=0;  
for columna=1:columnas  
    for fila=1:filas  
        acumulado=acumulado+LOL_m(fila,columna);  
    end  
    LOL_TOTAL=[LOL_TOTAL acumulado/filas];  
    acumulado=0;  
end  
  
LOL_TOTAL(columnas);  
%hold off;  
  
%Gafica la perdua de liti total  
plot(LOL_TOTAL, "-");  
title("Lithium Loss VS Cycles");  
xlabel("Cycles");  
ylabel("Lithium loss (%)");  
axis([0 900 0 LOL_TOTAL(columnas)*1.2]);  
  
%No es un error, pero amb aquesta sentència  
%l'ordinador fa un soroll quan acaba el calcul  
error("Calcul finalitzat");  
  
%END OF RUN_TFG.m
```

Caracteristiques.m

```
gruix=150;           %en micrometres
altura=600;          %en micrometres
desv=1;              %desviacio
percentarea=47.1;    % %material actiu

mitj = 55;           %mitjana diametre particula en micrometres
Temp_inic = 20;      %Temperatura inicial
Temp_final = 60;     %Temperatura final
func = "exponential"; %Funció temperatura. +info a Temp.m
```

Particules.m

```
function
particlelist=particules(gruix,altura,desv,mitj,percentarea)
%%Codi que genera boles de distribució Gaussiana, les
col·loca i genera la
... seva posició.
area=gruix*altura;
maxparticles=3000;
rng(0,'twister')
y = desv.*randn(maxparticles,1) + mitj; %generació de 3000
partícules
%creo un struct per guardar els valors que poc a poc aniré
omplint
particlelist=struct('area',0,'diametre',0,'radi',0,'posx',0,'
posy',0,'dist',0);
% ara em toca seleccionar fins que assoleixin un % d'àrea
maxparticlesarea=(area*percentarea)/100;
for k=1:5
out{k}=randperm(3000,3000);
end
%Para evitar repetir casos
% prompt = 'Por favor, seleccione un número entero entre el 1
y el 5 : ';
% azar=input(prompt);
azar=3;
randnums=out{azar};
%ara amb la llista alterada, anirem agafant partícules fins
que arribin al
%límit impost, que és maxparticlesarea
diametre=0;
n=1;
area=0;
areal=0;
while(area<=maxparticlesarea)
diametre=y(randnums(n));
radi=(y(randnums(n)))/2;
areal=pi*(radi)^2;
area=area+areal;
if(area<=maxparticlesarea)
particlelist(n)=struct('area',areal,'diametre',diametre,'radi
','radi','posx',0,'posy',0,'dist',0);
n=n+1;
end
end
%Afegixo una partícula del tamany restant
i=1;
total=0;
```

```
while(i<=length(particlelist))
total=total+particlelist(i).area;
i=i+1;
end
A=maxparticlesarea-total;
radi=sqrt(A/pi);
diametre=radi*2;
particlelist(n)=struct('area',A,'diametre',diametre,'radi',radi,'posx',0,'posy',0,'dist',0);
%ordeno els valors per facilitar la feina
n=1;
while(n<=length(particlelist))
diametres(n)=particlelist(n).diametre;
arees(n)=particlelist(n).area;
radis(n)=particlelist(n).radi;
n=n+1;
end
diametres=sort(diametres,'descend');
arees=sort(arees,'descend');
radis=sort(radis,'descend');
posx=zeros(1,length(diametres));
posy=zeros(1,length(diametres));
%Ara toca repartir les partícules dins de la zona d'estudi
bolas=ponbolas(altura,gruix,radis);
%Ara cal afegir les dades de la posició de cada bola.
%Considerem que el col·lector es troba a x=0, així,
dist=posx.
n=1;
while(n<=length(radis))
particlelist(n).area=arees(n);
particlelist(n).diametre=diametres(n);
particlelist(n).radi=radis(n);
particlelist(n).posx=bolas(n,1);
particlelist(n).posy=bolas(n,2);
particlelist(n).dist=bolas(n,1);
n=n+1;
end
end
```

Circle.m

```
function circle(x,y,r)
%x and y are the coordinates of the center of the circle
%r is the radius of the circle
%0.01 is the angle step, bigger values will draw the circle
faster but
%you might notice imperfections (not very smooth)
ang=0:0.01:2*pi;
xp=r*cos(ang);
yp=r*sin(ang);
plot(x+xp,y+yp);
end
```

ponbolas.m

```

function bolas=ponbolas(alto, ancho, r)
circles = zeros(length(r) ,3);
bolas=zeros(length(r) ,3);
condition=0;
rng(0, 'twister');
for i=1:length(r)
%Flag which holds true whenever a new circle was found
newCircleFound = false;
%loop iteration which runs until finding a circle which
doesn't
...intersect with previous ones
while ~newCircleFound
a = r(i);
b = ancho-r(i);
x = a+(b-a).*rand(1,1);
%x = 0 + (ancho)*rand(1);
c = alto-r(i);
y = (c-a).*rand(1,1) + a;
%calculates distances from previous drawn circles
prevCirclesY = circles(1:i-1,1);
prevCirclesX = circles(1:i-1,2);
if(i>1)
n=1;
condition=0;
while(n<=length(prevCirclesY))
dist(i) = ((prevCirclesX(n)-x).^2+(prevCirclesY(n)-
y).^2).^0.5;
if dist(i)>=(r(i)+(r(n)))
condition=condition+1;
end
n=n+1;
end
end
%if the distance is not too small - adds the new circle to the
list
cumple=0;
if i>1 && (condition==length(prevCirclesY))
cumple=1;
end
if (i==1 || cumple==1)
%if
newCircleFound = true;
circles(i,:) = [y x r(i)];
bolas(i,:)=[x y r(i)];
circle(x,y,r(i));
%end

```

```
end
end
hold on
end
axis equal
%axis([-400 ancho+400 0 alto]);
eixx = [0 0 ancho ancho 0];
eixy = [0 alto alto 0 0];
plot(eixx,eixy,'r', 'LineWidth',1)
%hold off
end
```


Temp.m

```
function [Temp_v] = Temp(Ti,Tf,Type_Func)
%          | Variable      | Meaning
%-----|-----|-----
%   Input | Ti           | Initial temperature (°C)
%          | Tf           | Final temperature   (°C)
%          | Type_Func    | *See table below*
%-----|-----|-----
%   Output| Temp_v           | Temperature vector  (K)

% Functions |Type_func
%-----|-----
% constant  | ""
% linear     | "linear"
% exponential| "exponential"
% root       | "root"

% T=Constant case
if Ti==Tf
    Temp_v=ones(1,100);
    Temp_v=Temp_v.*Ti;

% T=k*X
elseif (Type_Func=="linear") & (Ti~=Tf)
    m=(Tf-Ti)/99;
    Temp_v=( [0:1:99] ).*m;
    Temp_v=Temp_v+Ti;

% T=T0*exp(alpha*t)
elseif (Type_Func=="exponential") & (Ti~=Tf)
    alpha=log(Tf/Ti)/99;
    Temp_v=( [0:1:99] ).*alpha;
    Temp_v=exp(Temp_v);
    Temp_v=Temp_v.*Ti;

% T=root_n(t*k)*Ti
elseif (Type_Func=="root") & (Ti~=Tf)
    n=4;
    k=((Tf/Ti)^n)/99;
    Temp_v=( [0:1:99] ).*k;
    Temp_v=nthroot(Temp_v,n);
    Temp_v=Temp_v.*Ti;
    Temp_v(1)=Ti;
else
    error("There is an error!")
end
```

```
%Functions available: constant
%                      linear
%                      exponential
%                      root
end

Temp_v=Temp_v+273.15;

plot(Temp_v)
title("Temperature");
xlabel("%DOD");
ylabel("Temperature (K)");
end
```

SEI_Temp_Mn.m

```
function [Tot_Li_loss_v] =
SEI_temp_Mn(Cycles,Part_radius,Temp_SOC)
%cycle_v,tseiv,SOH_v
%Modelling of side reaction at anode and Mn deposition
    % Variable      |Type of variable
    %-----|-----
    % Cycles        |integer (Ex:900)
    % Part_radius    |integer (in micrometers)
    % Temp_SOC       |vector (in Kelvin)
    % Tot_Li_loss_v |vector

R = 8.314472 ; %Pa*m^3/K*mol
F = 96485.3329; %C/mol
k_sei=6E-10;
C_ec=4541;
a_sei_c=0.5;
C_rate=1;
lambda_sei=1.2E7;
M_sei=0.162; %kg/mol
rho_sei=1690; %kg/m^3

k_mn=80E-9;
C_mn=2;
a_mn_c=0.5;
lambda_mn=3.2E6;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

thick=0; % initial thickness
dts=(3600/C_rate)/100; %
t1=dts;
t2=2*dts;
cycle_v=[0];
tseiv=[0]; % thick SEI vector
ac=1; % acumulated cycle
k_res=3E4; %Ohmm
Rsei_v=[];
thick_v=[0];
%v_eq=V_SOC_r(0.3);
%overpotential=0.19;

%r_part_a=12.5E-6; % Radius particle a
r_part_a=Part_radius; % Radius particle a
V_part_a=(4/3)*pi*(r_part_a^3); %Volume particle a

SOH_v=[100];
```

```

Li_loss_v=[0];
A_R_Li=0; %actual remaining Lithium
C_a=26390; %m/m^3 Concentration a
mol_part_a=C_a*V_part_a;
Li_loss_mn=[0];

a=1; %SEI
b=1; %Mn
i_mn_ac_t_v=[];
i_mn_ac_t=0;
while ac<Cycles+1

    %Discharge
    for disch=1:100
        %v_eq=LiC6_pot(3+((101-disch)/100)*17);
        delta_phi=LiC6_pot(4+((101-disch)/100)*16);
        voltage=(V_SOC_r(101-disch));
        %i_ast_sei = -F*k_sei*C_ec*exp(-
        ((a_sei_c*F)/(R*T))*(voltage-v_eq));
        i_ast_sei = -F*k_sei*C_ec*exp(-
        ((a_sei_c*F)/(R*Temp_SOC(disch)))*(delta_phi));
        i_sei = exp(-lambda_sei*thick) * i_ast_sei *a;
        i_ast_mn = -F*k_mn*C_mn*exp(-
        ((a_mn_c*2*F)/(R*Temp_SOC(disch)))*(delta_phi));
        i_mn = exp(-lambda_mn*thick) * i_ast_mn *b;
        d_thick = -(((i_sei)/(2*F))*(M_sei/rho_sei))*(t2-t1);
        thick = thick + d_thick;
        i_mn_ac_t = i_mn_ac_t - i_mn*(t2-t1);
    end

    %Charge
    for ch=1:100
        %v_eq=LiC6_pot(3+((ch)/100)*17);
        delta_phi=LiC6_pot(4+((ch)/100)*16);
        voltage=V_SOC_r(ch);
        %i_ast_sei = -F*k_sei*C_ec*exp(-
        ((a_sei_c*F)/(R*T))*(voltage-v_eq));
        i_ast_sei = -F*k_sei*C_ec*exp(-
        ((a_sei_c*F)/(R*Temp_SOC(ch)))*(delta_phi));
        i_sei = exp(-lambda_sei*thick) * i_ast_sei *a;
        i_ast_mn = -F*k_mn*C_mn*exp(-
        ((a_mn_c*2*F)/(R*Temp_SOC(ch)))*(delta_phi));
        i_mn = exp(-lambda_mn*thick) * i_ast_mn *b;
        d_thick = -(((i_sei)/(2*F))*(M_sei/rho_sei))*(t2-t1);
        thick = thick + d_thick;
        i_mn_ac_t = i_mn_ac_t - i_mn*(t2-t1); %i_mn acumulat
    end
end

```

```

i_mn_ac_t_v(length(i_mn_ac_t_v)+1)=i_mn_ac_t;

cycle_v(length(cycle_v)+1)=ac;
tseiv(length(tseiv)+1)=thick*1E9;
ac=ac+1;

SEI_thick=thick;
V_SEI=(4/3)*pi*((r_part_a+SEI_thick)^3-r_part_a^3);
%Volum SEI
S_SEI=4*pi*(r_part_a^2); %Superficie SEI
SEI_Li_mol=V_SEI*rho_sei*2/M_sei;
MN_Lost_Li=i_mn_ac_t*S_SEI/F; %mols de liti perduts degut
al Mn
SEI_Li_mol;
MN_Lost_Li;
%Lost of cyclable lithium:
R_Li=(mol_part_a - SEI_Li_mol -
MN_Lost_Li)*100)/(mol_part_a); %remaining lithium
SOH_v(length(SOH_v)+1)=R_Li;
Li_loss_v(length(Li_loss_v)+1)=100-R_Li;
%[Li_loss_mn] = Mn_dep(Li_loss_mn,thick);
thick_v(length(thick_v)+1)=thick;
end

Tot_Li_loss_v=Li_loss_v; %Total lithium loss vector

%Uncomment to plot Resistance
% figure
% subplot(2,1,1);
plot(cycle_v,Tot_Li_loss_v,"-");
title("Lithium Loss VS Cycles");
xlabel("Cycles");
ylabel("Lithium loss (%)");
%axis([0 Cycles 0 15]);

%Uncomment to plot Resistance
% subplot(2,1,2);
% plot(cycle_v,thick_v.*k_res,"-o");
% title("SEI resistance VS Cycles");
% xlabel("Cycles");
% ylabel("SEI resistance (Ohm)");

thick; %m
thick_nm=thick*1E9; %nm
thick_A=thick*1E10; %Angstroms

```

```
SOH_f=SOH_v(length(SOH_v));  
end
```

LiC6_pot.m

```
function [U] = LiC6_pot(Li_x)
%Li_x --> (From 0 to 100)
R = 8.314472 ; %Pa*m^3/K*mol
F = 96485.3329; %C/mol
T = 298.15; %Reference temperature, 25°C
N=10;
U0=-1.7203;
A0=-0.35799E6;
A1=-0.35008E6;
A2=-0.35247E6;
A3=-0.35692E6;
A4=-0.38633E6;
A5=-0.35908E6;
A6=-0.28794E6;
A7=-0.14979E6;
A8=-0.39912E6;
A9=-0.96172E6;
A10=-0.63262E6;

p=[A10 A9 A8 A7 A6 A5 A4 A3 A2 A1 A0];
A=[A0 A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7 A8 A9 A10];
%FU=F*U0+R*T*log((1-x)/)+{...}

y=Li_x;
x=y/100;
FU=F*U0+R*T*log((1-x)/x);
for k=0:N
    FU=FU+(A(k+1)*(((2*x-1)^(k+1))-((2*x*k*(1-x))/(2*x-1)^(1-k)))));
end

U=FU/F;

end
```

V_SOC_r.m

```
function [V_ocv] = V_SOC_r(SOC)
%This function returns the battery voltage at X% SOC
%LMO battery Voltage VS SOC
DOD=(100-SOC)/100;
a=3.875;
b=-0.335;
c=-0.5332;
d=0.8315;
m=0.653;
n=0.6;
s=SOC/100;

V_ocv=a+b*((-log(s))^m)+c*s+d*(exp(n*(s-1))); %this
log(x)=ln(x)

end
```